ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

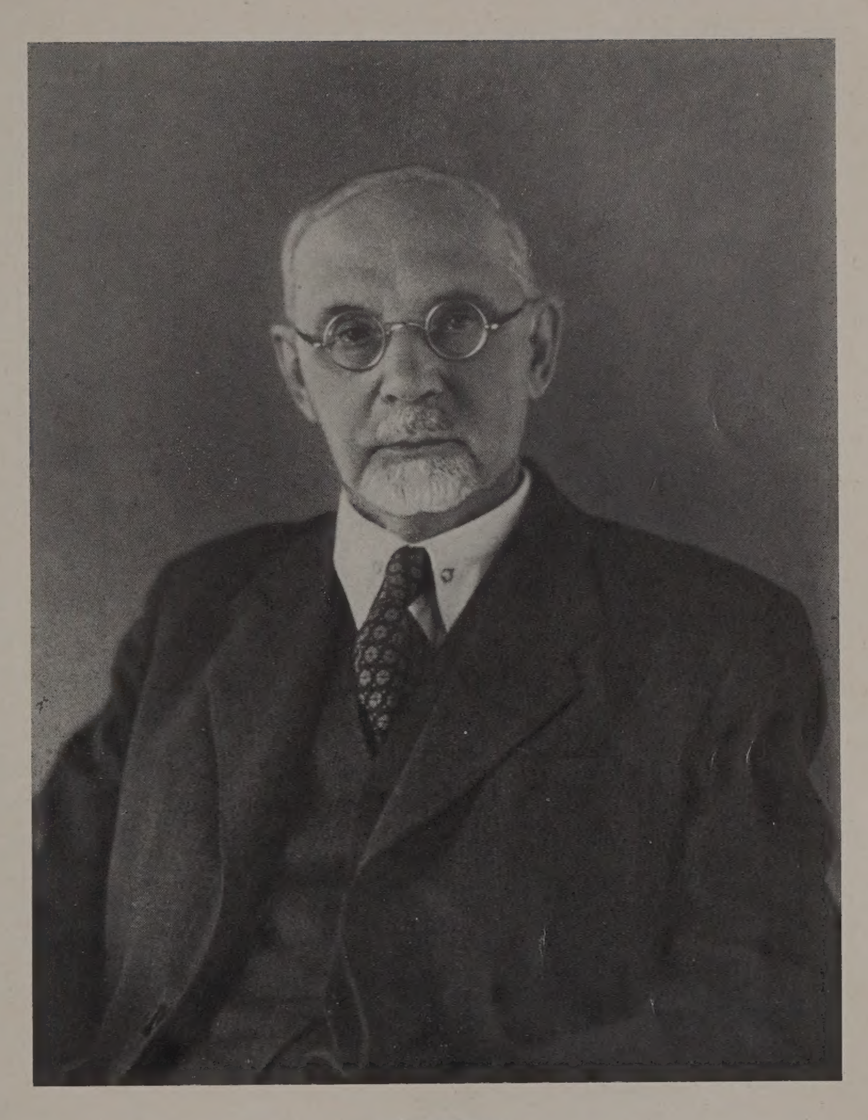
5

СЕНТЯБРЬ–ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1952

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук



АКАДЕМИК

АЛЕКСАНДР ЕРМИНИНГЕЛЬДОВИЧ АРБУЗОВ

Глубокоуважаемый и дорогой
Александр Ерминингельдович!

Отделение химических наук и Редакция журнала «Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук» горячо поздравляют Вас в день Вашего славного юбилея — 75-летия со дня рождения.

Более пятидесяти лет Вы отдаете свой творческий труд на служение Родине. Ваша научно-педагогическая и организационная деятельность принесли обильные плоды, большое число воспитанных Вами исследователей и инженеров плодотворно работают во всех отраслях народного хозяйства.

Горячо желаем Вам, Александр Ерминингельдович, здоровья, сил и бодрости для дальнейшего служения расцвету науки и культуры на пользу нашему народу.

Отделение химических наук
АН СССР

Редакция журнала
«Известия АН СССР, ОХН»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 5

А. Е. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

ЭФИРЫ ГЛИКОЛЬФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 1. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ 5-, 7- и 8-ЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ

Циклические эфиры фосфористой кислоты до недавнего времени почти не изучались. В литературе имелись лишь указания Карре [1] о получении им в 1902 г. при действии треххлористого фосфора на этиленгликоль хлорангидрида этиленгликольфосфористой кислоты $\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>C-Cl$ и самой этиленгликольфосфористой кислоты $\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>P-OH$, бариевая соль которой анализировалась. В химически чистом виде оба соединения выделены не были.

Более детальные исследования циклических производных фосфористой кислоты начались в нашей лаборатории еще в 1945 г. [2]. В настоящем сообщении приводятся данные, полученные нами при изучении соединений, содержащих 5-, 7- и 8-членные циклы. При действии треххлористого фосфора на этиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль и диэтиленгликоль в присутствии связывающих хлороводород средств нами синтезированы следующие хлорангидриды (табл. 1).

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено
1	$\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>P-Cl$	41,5	10	1,4172	1,4915	25,46	25,53
2	$\begin{matrix}CH_2-CH_2-O\\ |\\ CH_2-CH_2-O\end{matrix}\!\!>P-Cl$	74—75,5	8	1,2858	1,5010	35,33	34,81
3	$O\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2-O\\ CH_2-CH_2-O\end{matrix}\!\!>P-Cl$	104—105	15	1,2693	1,5165	40,14	39,43

Хлорангидрид этиленгликольфосфористой кислоты (соединение 1) — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, напоминающая по своим свойствам хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты. Хлорангидриды γ- и σ-гликолей (соединения 2 и 3) содержат 7- и 8-членные циклы, чрезвычайно неустойчивые, на воздухе сильно дымят, в тонком слое самопроиз-

вольно загораются и горят голубым пламенем. В чистом виде представляют бесцветные жидкости, однако даже в запаянных сосудах очень скоро полимеризуются в бесцветную желатинообразную массу, которая в дальнейшем желтеет, выделяя красный фосфор.

Если действовать на циклические хлорангидриды фосфористой кислоты спиртами в присутствии пиридина или диметиланилина, то образуются смешанные циклические эфиры:

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>\!P-Cl + HOR \xrightarrow[]{\text{Диметиланилин или пиридин}} \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>\!P-OR + HCl.$$

Циклические эфиры фосфористой кислоты также могут быть получены при действии гликолей на хлорангидриды Меншуткина в присутствии тех же связывающих хлороводород средств:

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + Cl_2POR \xrightarrow[]{\text{Диметиланилин или пиридин}} \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>\!P-OR + HCl.$$

Последним способом были получены эфиры с 7-членным кольцом. Смешанного эфира с 8-членным кольцом получить не удалось. В табл. 2 помещены 6 эфиров, полученных одним из указанных методов.

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено
1	$(CH_2O)_2>P-OCH_3$	55—56	23	1,2159	1,4460	26,77	26,91
2	$(CH_2O)_2>P-OC_2H_5$	51—51,5	15	1,1317	1,4395	31,66	31,62
3	$(CH_2O)_2>P-OC_4H_9$-н.	71—72	8,5	1,0819	1,4470	40,53	40,82
4	$(CH_2O)_2>POCH_2-CH_2Cl$	78,5—79,5	6,5	1,3206	1,4755	36,39	36,41
5	$(CH_2-CH_2-O)_2>P-OCH_3$	54—55	4,5—5	1,1640	1,4642	35,60	36,15
6	$(CH_2-CH_2-O)_2>P-OC_4H_9$-н.	100—102	9—10	1,0557	1,4540	49,28	50,00

Физические и химические свойства полученных эфиров в значительной степени зависят от величины молекул и их строения. Соединения с малым молекулярным весом во многом напоминают триметилфосфит. Смешанные циклические эфиры фосфористой кислоты — чрезвычайно реакционноспособные соединения. Энергично реагируют с одногалоидными солями

меди, давая комплексные соединения. Получены в кристаллическом виде комплексные соединения метилового и этилового эфиров этиленгликольфосфористой кислоты с CuJ [соединение (1), т. пл. 132—133°; соединение (2), т. пл. ~ 90°]. Циклические эфиры вступают в реакцию с серой, образуя тиоэфиры, взаимодействуют с водой с выделением большого количества тепла. При соприкосновении с концентрированной азотной кислотой циклические эфиры фосфористой кислоты воспламеняются. Одним из наиболее интересных свойств циклических эфиров фосфористой кислоты является их способность реагировать со многими веществами с размыканием кольца. Реакция может быть выражена схемой:

$$\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\rangle P-OC_2H_5 + C_2H_5Br \longrightarrow \begin{matrix}CH_2O\\ \\ CH_2O\end{matrix}\rangle P\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\ C_2H_5\\ Br\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2O\\ |\\ CH_2\\ |\\ Br\end{matrix}\;\; \begin{matrix}OC_2H_5\\ P-C_2H_5\\ \|\\ O\end{matrix}$$

и является частным случаем арбузовской перегруппировки.

При действии CH_3J на $\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\rangle P-OC_2H_5$ был получен β-иодэтилово-этиловый эфир метилфосфиновой кислоты; т. кип. 138—139°/10 мм; d_0^{20} 1,6783; n_D^{20} 1,4978; найдено MR_D 48,54; вычислено MR_D [48,45. Омылением его 10%-ной соляной кислотой получена метилфосфиновая кислота. Продукт реакции CH_3J с метиловым эфиром гликольфосфористой кислоты разложился при перегонке.

При действии C_2H_5Br на $\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\rangle P-OC_2H_5$ получен β-бромэтилово-этиловый эфир этилфосиновой кислоты с т. кип. 129—130°/11 мм (с разложением); d_0^{20} 1,3726; n_D^{20} 1,4610; найдено MR_D 48,98; вычислено MR_D 48,17.

Реакция метилового, этилового и н.бутилового эфиров этиленгликольфосфористой кислоты с трифенилбромметаном также прошла с разрывом 5-членного кольца. Получены следующие продукты реакции:

$$CH_2Br-CH_2O-\overset{\nearrow O}{P}(-OCH_3)-C(C_6H_5)_3,$$ т. пл. 153—155°;

$$CH_2Br-CH_2O-\overset{\nearrow O}{P}(-OC_2H_5)-C(C_6H_5)_3,$$ т. пл. 99—101°;

$$CH_2Br-CH_2O-\overset{\nearrow O}{P}(-OC_4H_9\text{-н.})-C(C_6H_5)_3,$$ т. пл. 108—110°.

Во всех изученных нами примерах реакций циклических эфиров с галоидопроизводными выходы конечных продуктов обычно невелики и никогда не были количественными. На этом основании нельзя утверждать, что реакция идет исключительно в одном направлении, т. е. с разрывом кольца. Метиловый и этиловый эфиры этиленгликольфосфористой кислоты энергично реагировали с хлористым ацетилом, однако индивидуальных веществ выделить не удалось ввиду разложения продуктов реакции при перегонке в вакууме. По данным анализа на хлор выделенные фракции отличались от предполагаемых на 2—3%.

При действии воды на этиловый эфир этиленгликольфосфористой кислоты получен продукт, по данным анализа отвечающий составу

$CH_2OH-CH_2O-P\begin{smallmatrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, т. кип. 142—143°/11 мм; n_D^{20} 1,4825; бесцветная, очень густая жидкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение $\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>\!P-Cl$

В двухлитровую круглодонную колбу с обратным холодильником и капельной воронкой помещалось 77,5 г этиленгликоля, 302,7 г диметиланилина и 700 мл сухого эфира. При механическом перемешивании и наружном охлаждении колбы водой со льдом к смеси прибавлялся по каплям свежеперегнанный треххлористый фосфор (171,7 г). Образующийся при реакции солянокислый диметиланилин вначале выпадал в виде масла, которое закристаллизовывалось лишь после того, как была прибавлена $^1/_3$ необходимого количества треххлористого фосфора. В дальнейшем кристаллизация солянокислого диметиланилина наступала сразу. После внесения всего треххлористого фосфора перемешивание продолжалось еще $^3/_4$ часа. Затем осадок отфильтровывался в вакууме и хорошо промывался сухим эфиром. Фильтрат после отгонки растворителя подвергался разгонке в вакууме. Получен продукт с т. кип. 38—56°/9 мм, 113,7 г (остаток в колбе 21 г). При повторной перегонке его с колонкой Видмера выделена фракция с т. кип. 41,5°/10 мм в количестве 101,2 г, или 64% от теории; d_0^{20} 1,4172; n_D^{20} 1,4950; найдено MR_D 25,46; вычислено MR_D 25,58. Вещество представляет собой бесцветную подвижную жидкость, растворимую в органических растворителях. Дымит на воздухе, энергично реагирует с водой. Окисляется концентрированной азотной кислотой со вспышкой.

Найдено %: Cl 27,99

$C_2H_4O_2PCl$. Вычислено %: Cl 28,02

2. Получение метилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты

В реакцию взято 46 г хлорангидрида этиленгликольфосфористой кислоты, 11,64 г (1 моль на 1 моль хлорангидрида) абсолютного метилового спирта и 44,03 г диметиланилина. Спирт и диметиланилин растворялись в 300—280 мл сухого эфира. К охлажденному снегом раствору при непрерывном механическом перемешивании прибавлялся по каплям хлорангидрид этиленгликольфосфористой кислоты, наполовину разбавленный сухим эфиром. Реакция сопровождалась разогреванием смеси и выпадением бесцветного масла (солянокислого диметиланилина), которое вскоре начало кристаллизоваться. После прибавления всего хлорангидрида смесь перемешивалась еще 20 мин. Осадок был отфильтрован и промыт 3 раза сухим эфиром. Эфирный раствор разгонялся из колбы Арбузова с двумя шариками. В результате двухкратной разгонки получен продукт, кипящий при 55—56°/23 мм; выход 21,75 г, или 49% от теории; d_0^{20} 1,2159; n_D^{20} 1,4460; найдено MR_D 26,77; вычислено MR_D 26,91.

Продукт — бесцветная, легко подвижная жидкость с очень неприятным запахом, напоминающим запах триметилфосфита. Растворяется во многих органических растворителях. Реагирует с водой с сильным разогреванием. При соприкосновении с концентрированной азотной кислотой воспламеняется.

Найдено %: P 25,33; 25,28

$C_3H_7O_3P$. Вычислено %: P 25,41

При взаимодействии с CuJ образует кристаллический продукт с т. пл. 132—133° (из хлороформа) $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!>\! P-OCH_3 \cdot CuJ$.

3. Получение этилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты

К смеси 19,27 г абсолютного спирта, 50, 73 г диметиланилина и 300 мл сухого эфира по каплям прибавлялся хлорангидрид гликольфосфористой кислоты (механическое перемешивание, охлаждение снегом). Почти с первых капель хлорангидрида начал выпадать осадок солянокислого диметиланилина. После внесения всего хлорангидрида и перемешивания в течение 35 мин. реакция считалась законченной. Солянокислая соль диметиланилина была отфильтрована, а фильтрат перегонялся в вакууме из колбы Арбузова с 2 шариками. Получен продукт с т. кип. 51—51,5°/15 мм; d_0^{20} 1,1317; n_D^{20} 1,4395; найдено MR_D 31,66; вычислено MR_D 31,62. Выход 31,93 г, или 56% от теории. Соединение напоминает по внешнему виду метиловый эфир этиленгликольфосфористой кислоты. Обладает характерным запахом, менее неприятным, чем запах метилового эфира. Концентрированной азотной кислотой окисляется со вспышкой. Образует комплексное соединение состава $\begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \!\!>\! P \cdot OC_2H_5 \cdot CuJ$, с т. пл. ~90°, не стойкое на воздухе.

Найдено %: P 22,89
$C_4H_9O_3P$. Вычислено %: P 22,79

4. Получение н.бутилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты

н.Бутиловый эфир гликольфосфористой кислоты получался через хлорангидрид Меншуткина. Вместо диметиланилина был взят пиридин, так как температура кипения диметиланилина близка к температуре кипения н.бутилового эфира гликольфосфористой кислоты. В реакцию взято: 58,2 г н.$C_4H_9OPCl_2$, 20,62 г этиленгликоля и 52,57 г пиридина. н.$C_4H_9OPCl_2$, разбавленный равным объемом сухого эфира, при охлаждении снегом, прибавлялся по каплям к раствору этиленгликоля и пиридина в 300 мл сухого эфира (механическое перемешивание). Солянокислая соль пиридина начала кристаллизоваться не сразу, а после того как была внесена ~ $^1/_5$ часть необходимого количества хлорангидрида. Хлорангидрид прибавлялся в течение 1 часа. Затем перемешивание смеси продолжалось при комнатной температуре полчаса. При разгонке продуктов реакции после отделения осадка и отгонки растворителя получено 24 г продукта с т. кип. 71—72°/8,5 мм (выход 44,3% от теории); d_0^{20} 1,0819; n_D^{20} 1,4470; найдено MR_D 40,53; вычислено MR_D 40,87. Продукт представляет собой маслянистую, более густую, чем предыдущие эфиры, жидкость с характерным запахом.

Найдено %: P 18,68; 18,86
$C_6H_{13}O_3P$. Вычислено %: P 18,90

5. Получение β-хлорэтилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты

В литровую колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой помещалась смесь 31,81 г хлоргидрина этиленгликоля, 31,24 г пиридина и 300 мл сухого эфира. Снаружи колба охлаждалась снегом. При непрерывном перемешивании в течение 1 часа прибавлялся хлорангидрид этиленгликольфосфористой кислоты (50 г), разбав-

ленный равным объемом сухого эфира. С первых же капель хлорангидрида из реакционной смеси стал выпадать кристаллический осадок солянокислого пиридина. Температура внутри колбы не превышала 5°. После того как весь хлорангидрид был прибавлен, реакционная смесь перемешивалась в течение 15 мин. Затем колба оставлялась в покое при комнатной температуре на 2 часа. Была отфильтрована соль пиридина, фильтрат разогнан в вакууме с колонкой Видмера. Получена фракция с т. кип. 78,5—79,5°/6,5 мм; выход 50 г, или 74% от теории; d_0^{20} 1,3206; n_D^{20} 1,4755; найдено MR_D 36,39; вычислено MR_D 36,41. Маслянистая жидкость с своеобразным запахом. Растворима, подобно предыдущим эфирам, во многих органических растворителях. Энергично реагирует с водой.

Найдено %: Cl 20,62
$C_4H_8O_3PCl$. Вычислено %: Cl 20,79

ДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ НА ЭФИРЫ

1. Действие иодистого метила на $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!>\!P-OCH_3$

6,7 г метилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты и 7,8 г (1 моль на 1 моль эфира) иодистого метила запаивались в трубку с перетяжкой (мениск смеси находился в узкой части трубки, перед опытом отмечался карандашом). Трубка оставлялась стоять при комнатной температуре в течение суток. При этом наблюдалось небольшое сокращение объема смеси. После нагревания ее при 40° в течение 7 час. и при 60° в течение 1 часа реакция считалась законченной. При вскрытии трубки запаха исходного эфира не наблюдалось. Продукт реакции был подвергнут перегонке. Получено около 2 г иодистого метила и фракция с т. кип. 100—130°/4—5 мм (с разложением), 3,7 г — густая, сильно окрашенная в цвет иода жидкость. В перегонной колбе оставалось большое количество густой темнокрасной жидкости. При повторной перегонке фракции с т. кип. 100—130° при 4—5 мм наблюдалось также сильное разложение. Выделить индивидуальных веществ не удалось.

2. Действие иодистого метила на $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!>\!P-OC_2H_5$

4,23 г этилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты и 4,41 г иодистого метила нагревались в запаянной трубке при 50—60° в течение 6,5 час. Содержимое трубки окрасилось в цвет иода. При перегонке его получен жидкий продукт красного цвета с т. кип. 138—139°/10 мм, растворимый в эфире, бензоле, спирте. Выход 2,65 г, или 30,6% от теории; d_0^{20} 1,6783; n_D^{20} 1,4978; найдено MR_D 48,54; вычислено MR_D 48,45.

Найдено %: J 45,48; 45,55
$C_5H_{12}O_3PJ$. Вычислено %: J 45,65

О м ы л е н и е п р о д у к т а с т. к и п. 138—139°/10 мм. 0,9 г продукта и 10 мл 10%-ной соляной кислоты нагревались в запаянной трубке при 140° в течение 6 час. Получены кристаллы с т. пл. 103—105° (т. пл. метилфосфиновой кислоты 105°).

3. Действие бромистого этила на $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!>\!P-OC_2H_5$

6,8 г этилового эфира гликольфосфористой кислоты и 5,4 г бромистого этила (1 моль на 1 моль эфира) нагревались в запаянной трубке при тем-

пературе 100° в течение 16 час. Реакция полностью не прошла — оставался запах исходного эфира. Смесь продолжала нагреваться при 130° в течение 15 час. В результате двухкратной разгонки продуктов реакции выделена фракция с т. кип. 129—130°/11 мм (с разложением), 3,8 г, или ~35% от теории; d_0^{20} 1,3726; n_D^{20} 1,4610; найдено MR_D 48,98; вычислено MR_D 48,17. Вещество представляет собой бесцветную жидкость почти без запаха, растворимую в обычных органических растворителях.

Найдено %: Br 32,44
$C_6H_{14}O_3PBr$. Вычислено %: Br 32,61

4. Действие $(C_6H_5)_3CBr$ на $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-OCH_3$

1 г $(C_6H_5)_3CBr$ и 0,37 г (1 моль) метилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты растворялись в 4 мл сухого бензола. Смесь кипятилась с обратным холодильником 20 мин. По окончании реакции часть бензола была отогнана. При стоянии реакционная масса закристаллизовывалась. Кристаллы отфильтровывались и промывались лигроином. После трехкратной перекристаллизации из смеси бензола — газолина получены бесцветные мелкие призмы с т. пл. 153—155°. Продукт хорошо растворим в эфире, бензоле, хлороформе.

Найдено %: Br 17,15
$C_{22}H_{22}O_3PBr$. Вычислено %: Br 17,55

Омыление продукта реакции. 0,1 г продукта с т. кип. 153—155° нагревались в запаянной трубке с 2 мл 10%-ной соляной кислоты при 180° в течение 5 час. Получены кристаллы трифенилметилфосфиновой кислоты с т. пл. 276—280°.

5. Действие $(C_6H_5)_3CBr$ на $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-OC_2H_5$

1 г трифенилбромметана и 0,38 г этилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты в растворе сухого бензола кипятились 25 мин. После удаления части бензола реакционная смесь выливалась в чашечку и оставлялась для кристаллизации. При стоянии в течение суток продукт закристаллизовался. Кристаллы перекристаллизовывались из смеси бензола и газолина. Получено 0,9 г вещества с т. пл. 99—101°. По свойствам продукт напоминает предыдущий.

Омыление продукта реакции. 0,2 г продукта нагревались с 7 мл соляной кислоты при 170—180° в течение 5 час. Получена трифенилметилфосфиновая кислота (т. пл. 275—279°).

6. Взаимодействие $(C_6H_5)_3CBr$ с $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-OC_4H_9$-н.

1,8 г н.бутилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты нагревались в растворе сухого бензола с 3,5 г трифенилбромметана в течение 0,5 часа. По окончании реакции смесь оставлялась в эксикаторе. При стоянии вскоре выпал кристаллический осадок — 2,9 г. Продукт очищался перекристаллизацией из бензола и газолина; т. пл. 108—110°. Бесцветные мелкие кристаллы, хорошо растворимые в эфире, бензоле, уксусноэтиловом эфире и других растворителях.

Найдено %: Br 16,20
$C_{25}H_{28}O_3PBr$. Вычислено %: Br 16,40

7. Действие воды на $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-OC_2H_5$

9,06 г этилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты помещались в маленькую колбу Арбузова. К эфиру осторожно приливалось 1,2 г слегка подкисленной соляной кислотой воды. Происходила энергичная реакция с повышением температуры смеси до 83° и образованием однородного на вид раствора. В результате двухкратной перегонки в вакууме получено 3,5 г густой бесцветной жидкости, кипящей при 142—144°/11 мм; n_D^{20} 1,4825. По данным анализа на фосфор вещество представляло собой продукт взаимодействия 1 моля этилового эфира гликольфосфористой кислоты с 1 молем воды. Продукт растворим в спиртах: метиловом, этиловом, ацетоне; в воде; плохо в эфире и бензоле.

Найдено %: P 20,53; 20,28
$C_4H_{11}O_4P$. Вычислено %: P 20,12

8. Получение $\begin{matrix} CH_2-CH_2-O \\ | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-Cl$

137,42 г свежеперегнанного треххлористого фосфора прибавлялись по каплям при механическом перемешивании к смеси 90,08 г бутиленгликоля (1,4 мол.), 242,2 г диметиланилина и 1 л сухого эфира. Снаружи смесь охлаждалась снегом. Осадок солянокислого диметиланилина начал появляться вскоре после внесения небольшого количества треххлористого фосфора. По окончании реакции смесь оставлялась стоять при комнатной температуре в течение 1 часа. Затем отфильтровывался осадок и фильтрат подвергался перегонке в вакууме. В результате четырех перегонок (последняя с колонкой Видмера) получен продукт с т. кип. 74—75,5°/8 мм (с разложением); d_0^{20} 1,2885; n_D^{20} 1,5010; найдено MR_D 35,55; вычислено MR_D 34,81; выход 6,1 г, или 10% от теории*. Бесцветная жидкость, на воздухе воспламеняется и горит голубым пламенем. При хранении в запаянной ампуле в течение трех дней заполимеризовалась в прозрачную бесцветную массу, из которой в дальнейшем выделялся желтый осадок фосфора.

Найдено %: Cl 23,33
$C_4H_8O_2PCl$. Вычислено %: Cl 22,88

9. Получение $\begin{matrix} CH_2-CH_2-O \\ | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}\!\!>POCH_3$

К раствору 41,38 г бутандиола-1,4, 72,63 г пиридина в 200 мл сухого эфира прибавлялся метоксидихлорфосфин (т. кип. 90—92°) в количестве 61,1 г (механическое перемешивание, охлаждение снегом). После обычной обработки продуктов реакции получено 2 г (~3% от теории) жидкости, кипящей при 54—55°/4,5—5 мм; d_0^{20} 1,1640; n_D^{20} 1,4642. Найдено MR_D 35,60; вычислено MR_D 36,20. Основная масса продуктов заполимеризовалась в перегонной колбе в желеобразную бесцветную массу.

Найдено %: P 20,40
$C_5H_{11}O_3P$. Вычислено %: P 20,66

---

* После каждой перегонки в перегонной колбе оставалось большое количество красного фосфора.

Эфир представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Образует кристаллический, малостойкий продукт присоединения с одноиодистой медью $\begin{matrix} CH_2-CH_2-O \\ | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-OCH_3\cdot CuJ$; т. пл. 142—144° (из бензола — газолина).

Найдено %: J 36,93

$C_5H_{11}O_3PCuJ$. Вычислено %: J 37,15

10. Получение $\begin{matrix} CH_2-CH_2-O \\ | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-OC_4H_9$-н.

Бутиловый эфир (1,4)-бутиленгликольфосфористой кислоты получался аналогично предыдущему из хлорангидрида Меншуткина и гликоля в присутствии пиридина. В реакцию было взято: 24 г $C_4H_9OPCl_2$, 12,35 г бутандиола-1,4 и 21,66 г пиридина. При разгонке продуктов реакции выделен продукт с т. кип. 100—102°/9—10 мм; d_0^{20} 1,0557; n_D^{20} 1,4540; найдено MR_D 49,28; вычислено MR_D 50,00; выход 2,96 г, или 11% от теории. Бесцветная жидкость, обладающая слабым запахом. Очень нестойка при хранении.

11. Получение $O\begin{matrix} CH_2-CH_2-O \\ \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-Cl$

Соединение получалось аналогично предыдущим хлорангидридам из 38 г диэтиленгликоля и 49,07 г треххлористого фосфора в присутствии диметиланилина в растворе сухого эфира (500 мл). После ряда разгонок выделено 3 г продукта, кипящего при 104—105°/15 мм; d_0^{20} 1,2693; n_D^{20} 1,5165; найдено MR_D 40,14; вычислено MR_D 39,43; выход 5% от теории. Густое маслянистое бесцветное вещество, очень нестойкое, на воздухе самопроизвольно загорается; горит голубоватым пламенем, как хлорангидрид фосфористой кислоты с 7-членным циклом.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие этиленгликоля, бутандиола-1,4 и диэтиленгликоля на треххлористый фосфор в присутствии связывающих хлороводород средств. Синтезированы хлорангидриды циклических эфиров фосфористой кислоты, содержащие 5-, 7- и 8-членные циклы:

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-Cl,\quad \begin{matrix} CH_2-CH_2-O \\ | \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-Cl,\quad O\begin{matrix} CH_2-CH_2-O \\ \\ CH_2-CH_2-O \end{matrix}\!\!>P-Cl.$$

2. При действии спиртов на хлорангидриды, а также при действии гликолей на хлорангидриды Меншуткина получены смешанные циклические эфиры фосфористой кислоты и изучены некоторые их свойства.

Научно-исследовательский химический институт
им А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Carre, Bull. (3), 27, 264 (1902).
2. А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 226 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 5

А. Е. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

ЭФИРЫ ГЛИКОЛЬФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 2. СОЕДИНЕНИЯ С 6-ЧЛЕННЫМ ЦИКЛОМ

В сообщении 1 [1] описаны 5-, 7-, 8-членные циклические производные фосфористой кислоты, полученные нами из α-, γ- и σ-гликолей. В развитие исследований в этой области нами изучались также соединения, содержащие 6-членный цикл. В настоящем сообщении мы приводим результаты наших исследований соединений, полученных из β-гликолей и, следовательно, содержащих 6-членное кольцо.

При действии триметиленгликоля и α-метилтриметиленгликоля на треххлористый фосфор, в присутствии диметиланилина, были получены:

1. Хлорангидрид триметиленгликольфосфористой кислоты

$$CH_2\langle\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-O\end{matrix}\rangle P-Cl$$

т. кип. 70—71° при 17 мм; d_0^{20} 1,3407; n_D^{20} 1,4850; найдено MR_D 30,03; вычислено MR_D 30,21; выход 67,5% от теории.

2. Хлорангидрид α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты

$$CH_2\langle\begin{matrix}CH_2-O\\CH(CH_3)-O\end{matrix}\rangle P-Cl$$

т. кип. 65° при 12 мм; d_0^{20} 1,2496; n_D^{20} 1,4765; найдено MR_D 34,91; вычислено MR_D 34,81. Соединение (2) получено с высоким выходом (81% от теории). Характерной особенностью его является большая устойчивость по сравнению со всеми другими изученными нами циклическими хлорангидридами фосфористой кислоты.

Взаимодействием с гидроксилсодержащими соединениями хлорангидрид обменивает свой галоид на гидроксильную или алкоксильные группы. Реакция со спиртами в присутствии связывающих хлороводород средств, в среде сухого эфира или другого индиферентного растворителя, приводит к образованию эфиров. Физические свойства полученных смешанных циклических эфиров фосфористой кислоты представлены в табл. 1.

При взаимодействии с галоидными алкилами эфиры с 6-членным циклом претерпевают изомеризацию с сохранением кольца и образованием циклических эфиров фосфиновой кислоты. Реакция выражается схемой А. Е. Арбузова:

$$CH_2\langle\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-O\end{matrix}\rangle P-OR + RHal \rightarrow CH_2\langle\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-O\end{matrix}\rangle \overset{}{\underset{R}{P}}\langle\begin{matrix}O\,R\\Hal\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2\langle\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-O\end{matrix}\rangle P\langle\begin{matrix}{=}O\\R\end{matrix} + RHal.$$

В табл. 2 помещены продукты изомеризации.

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено
1	CH_2-O CH_2 $P-OCH_3$ CH_2-O	65—66 (50—51)	23 11	1,1758	1,4465	31,46	31,59
2	CH_2-O CH_2 $P-OC_3H_7$-н. CH_2-O	69	9	1,0582	1,4452	41,29	40,77
3	CH_2-O CH_2 $P-OCH_3$ $CH-O$ CH_3	62	13	1,1092	1,4420	35,80	36,15
4	CH_2-O CH_2 $P-OC_2H_5$ $CH-O$ CH_3	63—64	8	1,0696	1,4410	40,51	40,77
5	CH_2-O CH_2 $P-OC_4H_9$-н. $CH-O$ CH_3	75—76	3,5—4	1,0252	1,4472	50,00	50,01

В реакции с хлористым и бромистым бензилом эфиры также сохраняют цикл. В результате взаимодействия $CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}P-OCH_3$ с $C_6H_5CH_2Cl$ получено соединение $CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}P{\ }^{=O}_{CH_2C_6H_5}$; т. пл. 138—139°. При действии на $CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}{>}P-OR$ (где $R = CH_3$, C_2H_5, C_4H_9-н.) хлористого или бромистого бензила образуется продукт с т. пл. 120—121°, по данным анализа отвечающий соединению $CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}{>}P{\ }^{=O}_{CH_2C_6H_5}$.

Интересный результат получен при изучении реакции эфиров с трифенилбромметаном. Метиловый и этиловый эфиры триметиленгликоль- и α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты при реакции с $(C_6H_5)_3CBr$

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено
1	CH_2—O ⟍ ⟋O CH_2 P ⟍CH —O⟋ ⟍CH_3 │ CH_3	117—119	7	1,2031	1,4500	33,52	33,44
2	CH_2—O ⟍ ⟋O CH_2 P ⟍CH —O⟋ ⟍C_2H_5 │ CH_3	123	5	1,1541	1,4510	38,29	38,06
3	CH_2—O ⟍ ⟋O CH_2 P ⟍CH —O⟋ ⟍C_4H_9-н. │ CH_3	127	5	1,1039	1,4538	47,11	47,25

дали эфиры трифенилметилфосфиновой кислоты. н.Бутиловый эфир α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты прореагировал с тем же соединением с раскрытием кольца (табл. 3).

Метиловый эфир CH_2—O⟍ CH_2 P—OCH_3 ⟍CH —O⟋ │ CH_3 при реакции с бромистым ацети-

Таблица 3

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С
1	CH_2—O⟍ CH_2 P—OCH_3 ⟍CH_2—O⟋ $\xrightarrow{(C_6H_5)_3CBr}$ CH_2—O⟍ CH_2 P(=O)—$C(C_6H_5)_3$ ⟍CH_2—O⟋	228—229
2	CH_2—O⟍ CH_2 P—OR ⟍CH —O⟋ │ CH_3 $\xrightarrow{(C_6H_5)_3CBr}$ CH_2—O⟍ CH_2 P(=O)—$C(C_6H_5)_3$ ⟍CH —O⟋ │ CH_3 R=CH_3, C_2H_5	192—193
3	CH_2—O⟍ CH_2 P—OC_4H_9-н. ⟍CH —O⟋ │ CH_3 $\xrightarrow{(C_6H_5)_3CBr}$ CH_2—O—P(=O)(OC_4H_9-н.)($C(C_6H_5)_3$) CH_2 ⟍CHBr │ CH_3	109—110

лом с удовлетворительным выходом дал циклический эфир ацетилфосфиновой кислоты

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-O \\ CH-O \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle P\begin{matrix} =O \\ \\ COCH_3 \end{matrix}$$

; с т. кип. 142—143° при 4—3,5 мм; d_0^{20} 1, 2574; n_D^{20} 1,4555; найдено MR_D 38,20; вычислено MR_D 38,10.

Было испытано действие воды на эфиры. Найдено, что реакция идет с сохранением цикла и ведет к образованию циклической кислоты. Цикл сохраняется и при взаимодействии хлорангидридов с водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение хлорангидрида триметиленгликольфосфористой кислоты

В реакцию взято 100 г триметиленгликоля, 180,6 г треххлористого фосфора и 318,4 г диметиланилина. Ввиду того что триметиленгликоль очень плохо растворим в эфире, реакция проводилась в смеси сухого диоксана и сухого эфира. Триметиленгликоль и диметиланилин растворялись в 700 мл смеси диоксана и эфира (1 : 1). Перед началом реакции в раствор было внесено небольшое количество кристаллов солянокислого диметиланилина. К охлажденному снегом раствору по каплям прибавлялся свежеперегнанный треххлористый фосфор (180,6 г). После отделения осадка солянокислого диметиланилина фильтрат подвергался разгонке. При разгонке с колонкой Видмера получено 124 г (67,5% от теории) продукта, кипящего при 70—71° и 17 мм; d_0^{20} 1,3407; n_D^{20} 1,4850; найдено MR_D 30,03; вычислено MR_D 30,21. Бесцветная маслянистая жидкость, дымящая на воздухе.

Найдено %: P 22,21
$C_3H_6O_2PCl$. Вычислено %: P 22,06

2. Получение хлорангидрида α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты

В двухлитровую круглодонную колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещались 90 г 1,3-бутиленгликоля и 242,5 г диметиланилина в 1 л сухого эфира. Реакционная смесь охлаждалась водой со снегом. При непрерывном перемешивании по каплям прибавлялся свежеперегнанный треххлористый фосфор (137,42 г), разбавленный равным объемом сухого эфира. По окончании реакции солянокислый диметиланилин был отфильтрован, промыт 3—4 раза сухим эфиром. После отгонки эфира продукт реакции перегнан в вакууме из колбы Арбузова. В результате двухкратной перегонки получен продукт со следующими константами: т. кип. 65° при 12 мм; d_0^{20} 1,2496; n_D^{20} 1,4765; найдено MR_D 34,91; вычислено MR_D 34,81; выход 125 г, или 81% от теории. Бесцветная маслянистая жидкость, растворимая в органических растворителях; дымит на воздухе, не изменяется в запаянном сосуде.

Найдено %: Cl 22,71
$C_4H_8O_2PCl$. Вычислено %: Cl 22,81

3. Получение $CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-O \\ CH_2-O \end{matrix}\right\rangle P-OCH_3$

К раствору 12,4 г абсолютного метилового спирта и 35,55 г безводного пиридина в 150 мл сухого эфира при механическом перемешивании и на-

ружном охлаждении колбы снегом прибавлялся хлорангидрид триметиленгликольфосфористой кислоты (63,2 г). С первых же капель хлорангидрида начал выпадать кристаллический осадок солянокислого пиридина. По окончании реакции солянокислый пиридин был отфильтрован, а фильтрат подвергнут перегонке в вакууме. После двухкратной перегонки получена жидкость с т. кип. 65—66° при 23 мм (50—51° при 11 мм) 45,6 г, или 61,2% от теории: d_0^{20} 1,1758; n_D^{20} 1,4465; найдено MR_D 31,46; вычислено MR_D 31,59.

Найдено %: P 22,78
$C_4H_9O_3P$. Вычислено %: P 22,79

4. Получение н.пропилового эфира триметиленгликольфосфористой кислоты

Соединение получалось аналогично предыдущему из 22,8 г хлорангидрида

$$CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2-O \diagdown \\ \diagdown CH_2-O \diagup \end{matrix} P-Cl,$$

9,72 г н. пропилового спирта и 12,82 г пиридина в растворе сухого эфира (200 мл). Получен продукт с т. кип. 69° при 9 мм; d_0^{20} 1,0582; n_D^{20} 1,4452; найдено MR_D 41,29; вычислено MR_D 40,77; выход 12 г (45% от теории). Маслянистая бесцветная жидкость, растворимая в органических растворителях. Реагирует с одногалоидными солями меди с выделением тепла (кристаллических продуктов выделить не удалось).

Найдено %: P 18,51
$C_6H_{13}O_3P$. Вычислено %: P 18,90

Кроме продукта с т. кип. 69° при 9 мм, выделено 2 г фракции, кипящей при 168—169° и 12 мм (n_D^{20} 1,4625; d_0^{20} 1,2231). Определить строение его не удалось (анализ на фосфор дал 23,33% P).

5. Получение эфира

$$CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2-O \diagdown \\ \diagdown \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-O \diagup \end{matrix} P-OCH_3$$

Смесь 12,7 г абсолютного метилового спирта, 31,85 г пиридина и 300 мл сухого эфира охлаждалась до 5°. К охлажденному раствору при механическом перемешивании и охлаждении снегом прибавлялся хлорангидрид (61,3 г), разбавленный наполовину сухим эфиром. Реакция продолжалась 1,5 часа. После получасового стояния смеси при комнатной температуре был отфильтрован солянокислый пиридин. При разгонке фильтрата в вакууме из колбы Арбузова получен продукт с т. кип. 62° при 13 мм в количестве 37,7 г (60% от теории): d_0^{20} 1,1092; n_D^{20} 1,4420; найдено MR_D 35,80; вычислено MR_D 36,15. Бесцветная жидкость с неприятным запахом, напоминающим запах триметилфосфита.

Найдено %: P 20,40
$C_5H_{11}O_3P$. Вычислено %: P 20,66

Этот же эфир (т. кип. 64° при 16 мм; n_D^{20} 1,4422) был получен при реакции CH_3OPCl_2 с 1,3-бутиленгликолем в присутствии пиридина в растворе эфира, но с меньшим выходом (37,3% от теории).

6. Получение эфира $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-O\\ CH-O\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right\rangle P-OC_2H_5$

К охлажденной до 5° смеси 14,88 г абсолютного этилового спирта, 25,64 г пиридина и 250 мл сухого эфира по каплям прибавлялось 50 г хлорангидрида, разбавленного равным объемом сухого эфира. По окончании реакции колба оставлялась 0,5 часа при комнатной температуре, после чего отфильтровывалась соль пиридина, а фильтрат подвергался перегонке в вакууме из колбы Арбузова. После двух перегонок получено 40,65 г (76,5% от теории) продукта; т. кип. 63—64° при 8 мм; d_0^{20} 1,0696; n_D^{20} 1,4410; найдено MR_D 40,51; вычислено MR_D 40,77. Бесцветная прозрачная жидкость с своеобразным запахом. Растворима в эфире, бензоле, хлороформе. Реагирует с одногалоидными солями меди [получен кристаллический продукт с CuJ, т. пл. 135° (из абсолютного спирта)]. Энергично реагирует с водой, слегка подкисленной соляной кислотой.

Найдено %: P 18,70; 18,60
$C_6H_{13}O_3P$. Вычислено %: P 18,90

7. Получение $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-O\\ CH-O\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right\rangle P-OC_4H_9$**-н.**

н. Бутиловый эфир α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты был получен из хлорангидрида Меншуткина и 1,3-бутиленгликоля в присутствии диметиланилина. Раствор 52,65 г 1,3-бутиленгликоля, 144,8 г диметиланилина в смеси 700 мл сухого бензола и 150 мл безводного диоксана охлаждался в снегу (перед началом реакции в раствор было внесено ~1 г солянокислого диметиланилина). К нему прибавлялось по каплям 101,7 г бутоксидихлорфосфина. После обычной обработки продуктов реакции получено 60,4 г (54,1% от теории) бутилового эфира с т. кип. 75—76° при 3,5—4 мм; d_0^{20} 1,0252; n_D^{20} 1,4472; найдено MR_D 50,00; вычислено MR_D 50,01. Бесцветная маслянистая жидкость, более густая, чем предыдущие эфиры, с запахом, характерным для бутиловых эфиров.

Найдено %: P 15,99; 16,16
$C_8H_{17}O_3P$. Вычислено %: P 16,13

8. Действие галоидных алкилов на эфиры

1. Действие иодистого метила на $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-O\\ CH-O\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right\rangle P-OCH_3$

10,9 г метилового эфира и 10,31 г иодистого метила запаяно в трубку (наблюдалось небольшое разогревание). Смесь нагревалась при 100° в течение 2 час. После отгонки иодистого метила (~6 г) продукты перегонялись в вакууме 2 раза. Получено вещество: 6 г (58% от теории), кипящее при 117—119° и 7 мм; d_0^{20} 1,2031; n_D^{20} 1,4500; найдено MR_D 33,52; вычислено MR_D 33,44. Бесцветный маслянистый продукт, более густой, чем

первоначальный метиловый эфир, почти без запаха. Растворяется в спирте эфире, бензоле и воде.

Найдено %: C 39,49; 39,58; H 7,28; 7,48
$C_5H_{11}O_3P$. Вычислено %: C 39,97; H 7,38

2. Действие иодистого этила на $CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}{>}P-OC_2H_5$

12 г этилового эфира и 11,45 г иодистого этила запаивались в трубку (при обыкновенной температуре реакция не была заметной). Трубка нагревалась в кипящей водяной бане 5 час. При разгонке продуктов реакции получено 10 г иодистого этила и 5 г (41,7% от теории) продукта с т. кип. 123° при 5 мм; d_0^{20} 1,1541; n_D^{20} 1,4520; найдено MR_D 38,29; вычислено MR_D 38,01.

Найдено %: C 43,39; H 7,99
$C_6H_{13}O_3P$. Вычислено %: C 43,87; H 7,98

3. Действие бромистого н. бутила на $CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}{>}P-OC_4H_9$-н.

14 г бутилового эфира α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты и 10,4 г бромистого бутила нагревались в запаянной трубке при 150—160° в течение 5,5 час. В результате многократных разгонок в вакууме получено 4,5 г (32,1% от теории) продукта с т. кип. 127° при 5 мм; d_0^{20} 1,1039; n_D^{20} 1,4538; найдено MR_D 47,11; вычислено MR_D 47,25.

Найдено %: P 15,82; 15,85
$C_8H_{17}O_3P$. Вычислено %: P 16,13

9. Действие трифенилбромметана на эфиры

1. Действие $(C_6H_5)_3CBr$ на $CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH_2-O}{>}P-OCH_3$.

0,68 г метилового эфира триметиленгликольфосфористой кислоты и 1,5 г трифенилбромметана кипятились в растворе бензола (3 мл) 20 мин. После того как половина бензола была отогнана, реакционная смесь закристаллизовалась. Продукт очищался перекристаллизацией из диоксана; т. пл. 227—228°.

Найдено %: C 72,12; H 5,80; P 8,70
$C_{22}H_{21}O_3P$. Вычислено %: C 72,49; H 5,81; P 8,51

2. Действие $(C_6H_5)_3CBr$ на $CH_2{<}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}{>}P-OCH_3$.

В колбу Арбузова емкостью в 5 мл помещалось 0,61 г трифенилбромметана, 0,75 г метилового эфира и 4 мл сухого бензола. Смесь осторожно кипятилась 0,5 часа. После отгонки части бензола в реакционную смесь было прибавлено 3—4 мл газолина. При охлаждении в снегу выпал мелкий

кристаллический осадок. Перекристаллизованный из смеси бензола-газолина продукт плавился при 192—193°. По свойствам продукт напоминает предыдущий.

Найдено %: C 72,30; H 6,06; P 8,61
$C_{23}H_{23}O_3P$. Вычислено %: C 72,97; H 6,12; P 8,20

Омыление продукта с т. пл. 192—193°. 0,2 г продукта и 5 мл 20%-ной соляной кислоты нагревались в запаянной трубке при 180° 5 час. Получены кристаллы трифенилметилфосфиновой кислоты (т. пл. 276—279°).

3. Действие $(C_6H_5)_3CBr$ на $CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\CH(CH_3)-O\end{matrix}>P-OC_2H_5$.

Смесь 0,82 г этилового эфира, 1,5 г трифенилбромметана и 5 мл сухого бензола нагревалась в колбе Арбузова 3/4 часа. При аналогичной обработке продуктов реакции выделено небольшое количество кристаллов с т. пл. 192—193°. Смешанная проба плавления с предыдущим продуктом депрессии не дала.

4. Действие $(C_6H_5)CBr$ на $CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\CH(CH_3)-O\end{matrix}>P-OC_4H_9$-н.

В реакцию было взято 1,99 г бутилового эфира и 3,23 г трифенилбромметана. Бензольный раствор нагревался на огне 20 мин. После этого было прилито 5 мл газолина. Получен продукт, содержащий галоид с т. пл. ~ 110°.

Найдено %: P 6,28; Br 15,58
$C_{27}H_{32}O_3PBr$. Вычислено %: P 6,01; Br 15,51

10. Действие хлористого и бромистого бензила на эфиры

1. Действие $C_6H_5CH_2Cl$ на $CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-O\end{matrix}>P-OCH_3$.

6,6 г метилового эфира триметиленгликольфосфористой кислоты и 6,1 г хлористого бензила нагревались в запаянной трубке при 100° в течение 3,5 час. Реакция не прошла (запах исходного эфира оставался). Нагревание продолжалось при 140—150° 4 часа. При вскрытии трубки наблюдалось сильное вспенивание ее содержимого вследствие выделения хлористого метила. Продукт реакции вскоре закристаллизовался в сплошную массу кристаллов. Будучи перекристаллизован из бензола, вещество плавилось при 138—139°.

Найдено %: C 56,20; H 5,93; P 14,65
$C_{10}H_{13}O_3P$. Вычислено %: C 56,57; H 6,17; P 14,62

2. Действие хлористого бензила на $CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\CH(HC_3)-O\end{matrix}>P-OCH_3$.

Смесь 7,3 г эфира и 6,2 г хлористого бензила нагревалась в запаянной трубке при 140° в течение 4 час. При разгонке продуктов реакции выделена

акция с т. кип. 168—193° при 3—4 мм (4 г), из которой при стоянии пали бесцветные кристаллы. Перекристаллизованные из бензола, криаллы плавились при 120—121°. Бесцветные иглы, растворимые в бенле, спирте, плохо растворимые в эфире и лигроине.

Найдено %: Р 13,97
$C_{11}H_{15}O_3P$. Вычислено %: Р 13,71

Определение молекулярного веса по Расту. айдено: M 231,1. $C_{11}H_{15}O_3P$. Вычислено: M 226,14.

3. Действие бромистого бензила на $CH_2\langle{}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}\rangle P-OC_4H_9$-*н*.

2,6 г бутилового эфира α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты 2,4 г бромистого бензила нагревались в запаянной трубке при 150—5° в течение 4 час. При вскрытии трубки запаха исходного эфира и бромстого бензила не было. При стоянии в течение ночи продукт частично кристаллизовался. Выделено 0,6 г (21% от теории) кристаллов, плавяихся (после перекристаллизации из бензола) при 120—120,5°. Смешаня проба с предыдущим продуктом депрессии температуры плавления обнаружила.

11. Действие бромистого ацетила на $CH_2\langle{}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}\rangle P-OCH_3$

К раствору 4,1 г метилового эфира α-метилтриметиленгликольфосфостой кислоты в 5 мл сухого эфира, помещенному в маленькую колбу рбузова, при охлаждении снегом, по каплям прибавлялся эфирный створ бромистого ацетила (3,5 г). Температура внутри смеси не превыала 8°. После отгонки растворителя продукты реакции перегонялись вакууме. Выделена фракция 2,3 г (47,3% от теории) с т. кип. 142—143° ри 3—3,5 мм; d_0^{20} 1,2574; n_D^{20} 1,4555; найдено MR_D 38,20; вычислено R_D 38,10. Маслянистая жидкость, обладающая слабым запахом. Растворима в органических растворителях и воде.

Найдено %: Р 17,04
$C_6H_{11}O_4P$. Вычислено %: Р 17,40

12. Действие воды на эфиры $CH_2\langle{}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}\rangle P-OR$

1. Действие воды на $CH_2\langle{}^{CH_2-O}_{CH(CH_3)-O}\rangle P-OCH_3$.

К 5,6 г метилового эфира было прилито 0,67 г воды (1 моль на 1 моль фира), слегка подкисленной соляной кислотой. Температура смеси тотас поднялась до 97°. При разгонке в вакууме получена фракция с т.

кип. 150—155° при 10—11 мм (2 г, или 40% от теории), которая вско закристаллизовалась. Продукт перекристаллизовывался из газолин (т. пл. 48—50°).

Найдено %: C 35,00; H 6,89; P 22,7
$C_4H_9O_3P$. Вычислено %: C 35,27; H 6,66; P 27,79

2. Действие воды на

$$\begin{array}{l} \quad /CH_2 - O\backslash \\ CH_2 \qquad\qquad P - OC_4H_9\text{-н.} \\ \quad \backslash CH - O/ \\ \quad\ \ | \\ \quad\ CH_3 \end{array}$$

К 3,84 г н. бутилового эфира α-метилтриметиленгликольфосфорист кислоты была прилита слегка подкисленная вода, 0,36 г. Реакция началa не сразу: вначале образовалась эмульсия и эфир как бы не реагирова Спустя некоторое время смесь разогрелась, образовался прозрачн однородный раствор. При перегонке продуктов реакции обнаруж н. бутиловый спирт. Получены кристаллы циклической кислоты с т. 48—50°. При действии $AgNO_3$ синтезирована серебряная соль (температу разложения 220°).

Найдено %: Ag 44,66
$C_4H_8O_3PAg$. Вычислено %: Ag 44,40

ВЫВОДЫ

1. При действии триметиленгликоля и 1,3-бутиленгликоля на тр хлористый фосфор получены циклические хлорангидриды триметил гликольфосфористой кислоты и α-метилтриметиленгликольфосфорис кислоты.

2. Взаимодействием хлорангидридов со спиртами, в присутствии ди тиланилина, синтезированы смешанные эфиры:

$$\begin{array}{l} \quad /CH_2 - O\backslash \\ CH_2 \qquad\qquad P - OR, \\ \quad \backslash CH_2 - O/ \end{array}$$

где $R = CH_3$, C_3H_7-н.;

$$\begin{array}{l} \quad /CH_2 - O\backslash \\ CH_2 \qquad\qquad P - OR, \\ \quad \backslash CH - O/ \\ \quad\ \ | \\ \quad\ CH_3 \end{array}$$

где $R = CH_3$, C_2H_5, C_4H_9-н.

Изучены некоторые их свойства.

Научно-исследовательский институт химии
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 195

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Е. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

АМЕЩЕННЫЕ АМИДЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

Настоящая работа является дальнейшим развитием наших исследоаний в области циклических эфиров фосфористой кислоты. В 1946 г. ами было найдено [1], что треххлористый фосфор реагирует с гликолями присутствии пиридина или диметиланилина с образованием цикличеких хлорангидридов фосфористой кислоты. В работах предыдущих лет 2] нами синтезированы таким способом из α-, β-, γ- и δ-гликолей хлоранидриды фосфористой кислоты,содержащие 5-, 6-, 7- и 8-членные кольца. лорангидриды — бесцветные, дымящие на воздухе жидкости, чрезвыайно реакционные соединения. Хлорангидриды с 7 и 8 членами в цикле а воздухе самопроизвольно загораются и горят голубым пламенем; склонны к полимеризации. При действии на хлорангидриды безводных спиртов присутствии диметиланилина или пиридина получаются смешанные ликольалкилфосфористые эфиры — также очень реакционноспособные оединения, обладающие интересными особенностями.

В данной работе нами изучены реакции хлорангидридов α- и β-гликольфосфористых кислот с некоторыми алифатическими и ароматическими минами: диметиламином, диэтиламином, пиперидином, анилином и метиланилином.

При действии на хорангидриды аминов нами синтезирован ряд амидов циклических эфиров фосфористой кислоты, содержащих, наряду с трехвалентным фосфором, трехвалентный азот. Физические свойства полученных соединений представлены в табл. 1.

Первые 7 соединений, помещенные в табл. 1, получены нами внесением 1 моля циклического хлорангидрида в эфирный или бензольный раствор 2 молей амина*. Выделявшийся хлороводород связывался 2-й молекулой амина и в виде хлоргидрата амина отделялся от продукта реакции. После отгонки растворителя последний перегонялся в вакууме. Выходы амидов циклических эфиров фосфористых кислот колебались в пределах от 55 до 73%. Все 7 соединений представляют собой бесцветные жидкости, по внешнему виду напоминающие ранее изученные нами смешанные эфиры гликольфосфористых кислот, со слабым специфическим запахом.

Соединения (8 и 9), содержащие при азоте ароматические радикалы, очень густые жидкости, также с своеобразным запахом. Они получались

---

* После того как работа наша была закончена, в J. Am. Chem Soc. **72**, 549 (1950) появилась статья H. J. Lucas, F. W. Mitchell, C. N. Scully. „Циклические фосфиты алифатических гликолей", в которой описывались соединения [2, 3], помещенные в табл. 1. Величина MR_D для соединения (3) указана в статье неправильно.

действием на хлорангидриды ароматических аминов в присутствии мета-лического натрия. Выходы не превышали 22,8%.

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено
1	$\begin{matrix}CH_2-O\\ \mid\\ CH_2-O\end{matrix}>P-N<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$	61—62	11	1,1285	1,4730	33,58	33,
2	$\begin{matrix}CH_2-O\\ \mid\\ CH_2-O\end{matrix}>P-N<\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}$	66—67	3,5	1,0639	1,4680	42,61	43,
3	$\begin{matrix}CH_2-O\\ \mid\\ CH_2-O\end{matrix}>P-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$	89—90	2,5—3	1,1454	1,5040	45,27	45,
4	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}>P-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$	96—97	4	1,1173	1,5020	50,01	50,
5	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}>P-N<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$	71	13,5	1,0423	1,4650	43,26	43,
6	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}>P-N<\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}$	69—70	2	1,0050	1,4620	52,36	52,
7	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}>P-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$	95—96	3	1,0741	1,4930	54,95	54,
8	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}>P-N(CH_3)-C_6H_5$	133—134	3	1,1382	1,5442	62,65	62,
9	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}>P-N(H)-C_6H_5$	136—137	2	1,1748	1,5558	57,84	57,

Все синтезированные амидопроизводные циклических эфиров фосфо-ристой кислоты, подобно полным эфирам фосфористой кислоты и смешан-ным эфирам гликольфосфористых кислот, реагируют с одногалоидными солями меди. Эта реакция идет также с выделением большого количеств

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С
1	$\begin{matrix}CH_2-O\\ \vert \\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>\!P-N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\cdot CuJ$	108—109
2	$\begin{matrix}CH_2-O\\ \vert \\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>\!P-N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\cdot CuBr$	108
3	$\begin{matrix}CH_2-O\\ \vert \\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>\!P-N\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2\cdot CuCl$	128—130
4	$CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2-O\\ CH_2-O\end{matrix}\!>\!P-N\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2\cdot CuBr$	167—167,5
5	$CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\!>\!P-NH-C_6H_5\cdot CuJ$	134—138

тепла. Некоторые соединения с однохлористой, однобромистой и одноиодистой медью получены в кристаллическом виде (табл. 2).

Амиды циклических эфиров фосфористой кислоты способны присоединять молекулу серы. Действием серы на $\begin{matrix}HC_2-O\\ \vert \\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>\!P-N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}$ выделен в чистом виде продукт с т. кип. 133—134,5° при 3 мм; d_0^{20} 1,1825, n_D^{20} 1,5050, по анализу соответствующий составу $\begin{matrix}CH_2-O\\ \vert \\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{S}{\Vert}}{P}-N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}$.

Продукты реакции других амидов циклических эфиров фосфористой кислоты с серой получить в чистом виде не удалось ввиду сильного разложения при перегонке.

Галоидные алкилы также вступают в реакцию с эфирами, содержащими азот, но реакция протекает сложно, и из смеси продуктов не удается выделить каких-либо однородных веществ. Вероятно, реакция ведет к разрыву связи P — N.

При действии воды (слегка подкисленной соляной кислотой) на соединения $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\!>\!P-N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$, $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2-O\\ CH(CH_3)-O\end{matrix}\!>\!P-N\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2$

выделена в чистом виде циклическая кислота

$$\begin{array}{c} \begin{array}{l} \quad\diagup CH_2-O\diagdown \ \diagup\!\!\diagup O \\ CH_2 \qquad\qquad\quad P \\ \quad\diagdown CH-O\diagup\ \ \diagdown H \\ \qquad | \\ \qquad CH_3 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} \quad\diagup CH_2-O\diagdown \\ CH_2 \qquad\qquad\quad P-OH \\ \quad\diagdown CH-O\diagup \\ \qquad | \\ \qquad CH_3 \end{array} \end{array}$$

(т. пл. 48—50°), ранее полученная нами при омылении циклических смешанных эфиров, и при действии подкисленной воды на

$$\begin{array}{l} \quad\diagup CH_2-O\diagdown \qquad\quad \diagup CH_2-CH_2\diagdown \\ CH_2 \qquad\qquad\quad P-N \qquad\qquad\qquad CH_2 \\ \quad\diagdown CH_2-O\diagup \qquad\quad \diagdown CH_2-CH_2\diagup \end{array}$$ в менее чистом виде — $$\begin{array}{l} \quad\diagup CH_2-O\diagdown \ \diagup\!\!\diagup O \\ CH_2 \qquad\qquad\quad P \\ \quad\diagdown CH_2-O\diagup\ \ \diagdown H \end{array}$$.

При действии перекиси водорода на $\begin{array}{l} CH_2-O\diagdown \qquad\quad \diagup C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\quad > P-N \\ CH_2-O\diagup \qquad\quad \diagdown C_2H_5 \end{array}$ в растворе эфира получен продукт, по анализу отвечающий продукту присоединения одного атома кислорода к молекуле диэтиламидагликольфосфористой кислоты. Ближе строение продукта окисления не исследовалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение эфира $\begin{array}{l} CH_2-O\diagdown \qquad\quad \diagup CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad > P-N \\ CH_2-O\diagup \qquad\quad \diagdown CH_3 \end{array}$

В колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещалось 13 г диметиламина и 150 мл сухого бензола. Снаружи колба охлаждалась водой со снегом. Из капельной воронки прибавлялся хлорангидрид $\begin{array}{l} CH_2-O\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > P-Cl \\ CH_2-O\diagup \end{array}$ (15 г), разбавленный 20 мл сухого бензола. По окончании реакции отфильтровывался выпавший солянокислый диметиламин и промывался 2—3 раза сухим бензолом. Фильтрат подвергался разгонке в вакууме из колбы Арбузова. После двухкратной разгонки выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 60—61° при 12 мм; 1,2 г; n_D^{20} 1,4735

Фр. II, т. кип. 61—62° при 11 мм; 11,6 г (выход. 73%); n_D^{20} 1,4730

Фр. III, т. кип. 62—63,5° при 11 мм; 0,5 г; n_D^{20} 1,4728

Фракция II исследовалась более подробно: d_0^{20} 1,1285; d_0^0 1,1487; n_D^{20} 1,4730. Найдено MR_D 33,58; вычислено MR_D 33,88.

Найдено %: P 22,84; N 10,61

$C_4H_{10}O_2PN$. Вычислено %: P 22,94; N 10,36

Фракция II подвижная, маслянистая жидкость с неприятным запахом, напоминающим запах метилового эфира фосфористой кислоты. Растворима в эфире, бензоле, хлороформе и других органических растворителях.

Энергично реагирует с водой. Дает кристаллические комплексные соединения с одногалоидными солями меди. Последние очень быстро разлагаются на воздухе. При присыпании 0,5 г CuCl к 0,75 г эфира температура смеси повысилась до 49°. Вскоре вся масса закристаллизовалась. При попытке перекристаллизации из бензола продукт разложился. Аналогичным образом из 1 моля эфира и 1 моля одноиодистой меди получен продукт с т. пл. 108—109° (из бутилацетата). Анализ на содержание иода дал следующий результат.

Найдено %: J 38,81
$C_4H_{10}O_2PNCuJ$. Вычислено %: J 38,98

Взаимодействие $\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - O \end{array} \!\!> P - N <\!\! \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$ с иодистым метилом. К 6,6 г эфира приливалось 7,1 г (1 моль на 1 моль эфира) иодистого метила. Смесь моментально сделалась мутнобелой, как молоко, и температура ее поднялась до 103° и выше. Содержимое трубки закипело и большая часть его была выброшена. Оставшаяся часть продуктов представляла собой красную густую массу, из которой при перегонке в вакууме не удалось выделить определенных продуктов.

2. Получение эфира $\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - O \end{array} \!\!> P - N <\!\! \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}$

В реакцию взято: 35,44 г хлорангидрида гликольфосфористой кислоты, 41 г диэтиламина и 200 мл сухого эфира. К эфирному раствору амина по каплям, при механическом перемешивании, прибавлялся хлорангидрид, разбавленный наполовину эфиром. По окончании реакции смесь нагревалась на водяной бане 1 час. После обычной обработки продукты реакции перегонялись в вакууме из колбы Арбузова. В результате трехкратной перегонки получен продукт с т. кип. 66—67° при 3,5 мм; выход 30 г (65,9% от теории); d_0^{20} 1,0639; n_D^{20} 1,4680; найдено MR_D 42,61; вычислено MR_D 43,08.

Найдено %: P 19,33; 19,23; N 8,77
$C_6H_{14}O_2PN$. Вычислено %: P 19,00; N 8,58

Бесцветный маслянистый продукт с своеобразным запахом. Подобно предыдущему эфиру окисляется концентрированной азотной кислотой со вспышкой.

Взаимодействие $\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - O \end{array} \!\!> P - N <\!\! \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}$ с CuCl и CuBr.

1) При смешении 1,63 г эфира с 0,99 г однохлористой меди температура смеси поднялась до 53°. Образовалась густая масса, растворимая в эфире, бензоле, хлороформе, которую не удалось закристаллизовать. 2) Из 0,81 г эфира и 0,71 г CuBr получено бесцветное кристаллическое вещество. После двухкратной кристаллизации из смеси бензола — газолина продукт плавился при 108°. Не стоек на воздухе.

Найдено %: Br 25,73; P 10,33
$C_6H_{14}O_2PNCuBr$. Вычислено %: Br 26,06; P 10,11

Присоединение серы к эфиру $\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - O \end{array} \!\!> P - N <\!\! \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}$.

К 5 г эфира, помещенного в маленькую колбочку Арбузова, при охлаждении присыпалась мелко раздробленная кристаллическая сера 1 г (1 моль

на 1 моль эфира). Происходила сильно экзотермическая реакция. Сера растворилась в эфире с образованием однородного бесцветного раствора. Последний подвергался перегонке в вакууме. Получен продукт с т. кип. 133—134,5° при 3 мм (с небольшим разложением). Выход 3 г; d_0^{20} 1,1825; n_D^{20} 1,5050; найдено MR_D 48,92; вычислено MR_D 48,51. Густая жидкость, обладающая слабым запахом.

Найдено %: P 16,14; S 16,92
$C_6H_{14}O_2PNS$. Вычислено %: P 15,83; S 16,43

Действие C_2H_5J на эфир $\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{array} \!\!> P-N \!<\! \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}$. Смесь 10,62 г эфира и 10,2 г иодистого этила (1 моль на 1 моль эфира) оставлялась стоять в запаянной трубке при комнатной температуре в течение 5 дней. При вскрытии трубки запаха исходного эфира не было. Содержимое представляло собой бесцветную довольно густую жидкость. При обыкновенном давлении на водяной бане отогнано 5 г иодистого этила. При более сильном нагревании смеси началась очень бурная реакция, сопровождавшаяся выделением газообразных продуктов, которая продолжалась 2—3 мин. Содержимое колбы окрасилось в темнокрасный цвет. При 110—122° и 2,5—5,5 мм отогналось незначительное количество темнокрасной жидкости. В колбе оставался большой остаток густой жидкости. Опыт повторялся несколько раз. Каждый раз получался один и тот же результат и выделить какой-либо продукт в чистом виде не удалось.

Действие перекиси водорода на $\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{array} \!\!> P-N \!<\! \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}$.

К раствору 2,5 г (100%-ной) перекиси водорода в 100 мл сухого эфира прибавлялся в 3 приема $\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{array} \!\!> P-N \!<\! \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}$ (10 г.) Реакционная колба охлаждалась снегом. При внесении каждой порции фосфористого эфира происходила энергичная реакция с разогреванием реакционной смеси до кипения эфира растворителя. При перегонке продуктов реакции выделена фракция с т. кип. 132° при 5,5—6 мм, 4,2 г, или 38,5%. Бесцветная жидкость, растворимая в органических растворителях и воде, без запаха, имеет следующие константы: d_0^{20} 1,1735; n_D^{20} 1,4522; вычислено MR_D 41,95; найдено MR_D 41,18.

Найдено %: P 17,27
$C_6H_{14}O_3PN$. Вычислено %: P 17,30

3. Получение эфира $\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{array} \!\!> P-N \!<\! \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \!\!> CH_2$

К эфирному раствору 27 г пиперидина в 100 мл эфира прибавлялся по каплям при механическом перемешивании хлорангидрид — 20 г. После часового нагревания на водяной бане и последующего затем охлаждения до комнатной температуры был отфильтрован осадок солянокислого пипе-

ридина, а фильтрат дважды перегнан в вакууме. Получено 19 г (68,5%) продукта, кипящего при 89—90° при 2,5—3 мм; d_0^{20} 1,1454; n_D^{20} 1,5040; найдено MR_D 45,27; вычислено MR_D 45,49.

Найдено %: P 17,53; N 8,16
$C_7H_{14}O_2PN$. Вычислено %: P 17,70; N 7,99

Жидкость, более густая, чем предыдущие эфиры.

Соединение с однохлористой медью. При взаимодействии 1 моля эфира с 1 молем CuCl получено кристаллическое вещество. Последнее неоднократно перекристаллизовывалось из смеси бензола и газолина; т. пл. 128—130°. Бесцветные кристаллы, быстро зеленеющие на воздухе.

Найдено %: Cl 12,79
$C_7H_{14}O_2PNCuCl$. Вычислено %: Cl 12,92

4. Получение эфира $CH_2\langle{}^{CH_2-O}_{CH_2-O}\rangle P-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$

К раствору 20 г пиперидина в 120 мл сухого эфира при механическом перемешивании прибавлялся хлорангидрид, разбавленный равным объемом сухого эфира. С первых же капель хлорида начал выпадать белый кристаллический осадок солянокислого пиперидина. После внесения всего хлорангидрида реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение получаса. При перегонке в вакууме получен продукт с т. кип. 96—97°/4 мм. Выход 14 г, или 65% от теории; d_0^{20} 1,1173; n_D^{20} 1,5020; найдено MR_D 50,01; вычислено MR_D 50,11. Бесцветная маслянистая жидкость с запахом, напоминающим запах предыдущего пиперидинового эфира.

Найдено %: N 7,8
$C_8H_{16}O_2PN$. Вычислено %: N 7,4

Соединение с однобромистой медью. К 0,95 г эфира присыпано 0,71 г CuBr. Температура смеси поднялась до 78°. Образовалась однородная масса, которая вскоре закристаллизовалась. После перекристаллизации из бутилацетата продукт плавился при 167—167,5°. Бесцветные блестящие кристаллы.

Найдено %: Br 24,05
$C_8H_{16}O_2PNCuBr$. Вычислено %: Br 24,02

Действие воды на $CH_2\langle{}^{CH_2-O}_{CH_2-O}\rangle P-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$. К 7 г эфира, помещенным в маленькую колбочку Арбузова, была прилита слегка подкисленная соляной кислотой вода (0,66 г) из расчета 1 моль на 1 моль эфира. Спустя некоторое время образовавшаяся вначале эмульсия превратилась в однородный раствор, при этом наблюдалось повышение температуры до 46°. При перегонке в вакууме получена фракция с т. кип. 143—144°/4 мм; n_D^{20} 1,4658. Бесцветная, очень густая жидкость, растворимая в воде, спирте, бензоле, диоксане; не растворяется в эфире.

5. Получение эфира
$$\begin{array}{lllll} & CH_2-O & & & CH_3 \\ CH_2 & & P-N & & \\ & CH-O & & & CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_3 & & & \end{array}$$

К охлажденному раствору 11 г диметиламина в 120 мл сухого эфира при механическом перемешивании прибавлялся хлорангидрид-α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты. После внесения всего хлорангидрида отфильтровывался солянокислый диметиламин, а фильтрат перегонялся в вакууме из колбы Арбузова с двумя шариками. В результате двухкратной перегонки получено 11,51 г (57,8% от теории) продукта с т. кип. 71° при 13.5 мм; d_0^{20} 1,0423; n_D^{20} 1,4650; найдено MR_D 43,26; вычислено MR_D 43.12.

Найдено %: P 19,00
$C_6H_{14}O_2PN$. Вычислено %: P 19,C0

Действие иодистого метила на
$$\begin{array}{lllll} & CH_2-O & & & CH_3 \\ CH_2 & & P-N & & \\ & CH-O & & & CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_3 & & & \end{array}$$

К 4,2 г эфира, охлажденного снегом, было прилито 3,6 г иодистого метила. Произошла очень бурная реакция, и часть смеси была выброшена из реакционной колбы. Получилась густая вязкая жидкость. При перегонке в вакууме отогналось 3—4 капли фракции с т. кип. 57—62° при 3 мм. Остальная масса не перегонялась (температура бани 200—220°) и представляла собой густую мазеобразную жидкость с неприятным запахом.

Действие $C_6H_5CH_2Br$ на
$$\begin{array}{lllll} & CH_2-O & & & CH_3 \\ CH_2 & & P-N & & \\ & CH-O & & & CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_3 & & & \end{array}$$
. 2 г эфира было смешано с 2,08 г бромистого бензила. Температура смеси очень медленно поднималась и держалась в течение 0,5 часа 30—36°. Бромистый бензил целиком вступил в реакцию. После стояния в течение 2 час. при комнатной температуре продукты реакции подвергались перегонке в вакууме. Получена фракция 1,1 г с т. кип. 73—112° при 3 мм (температура бани 220°). Оставшаяся часть (1,8 г) представляла собой твердый стеклообразный продукт, не растворимый в органических растворителях и в воде.

Действие воды на
$$\begin{array}{lllll} & CH_2-O & & & CH_3 \\ CH_2 & & P-N & & \\ & CH-O & & & CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_3 & & & \end{array}$$
. 3 г эфира помещалось в маленькую колбочку Арбузова. К нему было прилито 0,36 г воды, слегка подкисленной соляной кислотой. При взбалтывании смеси вначале образовалась эмульсия, затем наступила реакция с повышением температуры до 45° и появлением резкого запаха диметиламина. При перегонке получен 1 г продукта с т. кип. 138° при 3,5 мм, который закристаллизовался при «заражении» кристалликами ранее полученной циклической кислоты

$CH_2 — O$ O
CH_2 P
$CH — O$ H ; т. пл. 48—49°.
CH_3

6. Получение эфира $CH_2 — O$, CH_2, $CH — O$, CH_3; $P — N(C_2H_5)_2$

Соединение получено аналогичным способом из 18,7 г хлорангидрида α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты и 17,7 г диэтиламина в среде сухого эфира. После обычной обработки продуктов реакции и двухкратной разгонки в вакууме выделена фракция 12,8 г 55,3% от теории с т. кип. 69—70° при 2 мм; d_0^{20} 1,0050; n_D^{20} 1,4625; найдено MR_D 52,38; вычислено MR_D 52,36.

Найдено %: P 16,21; 16,10; N 7,56
$C_8H_{18}O_2PN$. Вычислено %: P 16,21; N 7,32

Действие бромистого этила на $CH — O$, CH_2, $CH — O$, CH_3; $P — N(C_2H_5)_2$.

В реакцию взято 8,8 г эфира фосфористой кислоты и 5 г бромистого этила. Смесь веществ нагревалась в запаянной трубке с перетяжкой при 50—55° в течение 6 час., при 70—80° в течение 4 час. и при 90° в течение 3 час. Изменения объема больше не наблюдалось. При перегонке в вакууме происходило сильное разложение продуктов реакции. Индивидуальных веществ выделить не удалось.

7. Получение эфира $CH_2 — O$, CH_2, $CH — O$, CH_3; $P — N$ ($CH_2 — CH_2$, CH_2, $CH_2 — CH_2$)

В колбу с обратным холодильником помещалось 28,17 г пиперидина и 100 мл сухого эфира. К раствору при механическом перемешивании прибавлялся хлорангидрид (25,6 г), разбавленный наполовину эфиром. Продукт реакции перегонялся в вакууме из колбы Арбузова. В результате двухкратной перегонки получено 20 г (59,5% от теории) жидкости, кипящей при 95—96° и 3 мм; d_0^{20} 1,0741; n_D^{20} 1,4930; найдено MR_D 54,95; вычислено MR_D 54,77.

Найдено %: P 15,43; N 6,47
$C_9H_{18}O_2PN$. Вычислено %: P 15,26; N 6,89

Действие воды на $CH_2 — O$, CH_2, $CH — O$, CH_3; $P — N$ ($CH_2 — CH_2$, CH_2, $CH_2 — CH_2$). К 5 г эфира по каплям прибавлялась вода (0,44 г), слегка подкисленная соляной кислотой. Образовавшаяся эмульсия вскоре перешла в однород-

ный прозрачный раствор с повышением температуры до 40°. При перегонке в вакууме выделено 2 г вещества, кипящего при 133—134° и 4 мм. При внесении нескольких кристалликов ранее полученной кислоты

```
  CH2 — O      O
 /        \  //
CH2         P
 \        /  \
  CH — O      H
  |
  CH3
```

оно закристаллизовалось (т. пл. 48—50°). Такие же кристаллы были выделены из остатка в перегонной колбе.

8. Синтез

```
  CH2 — O        H
 /        \      |
CH2         P — N — C6H5
 \        /
  CH — O
  |
  CH3
```

К смеси 12,94 г анилина и 3,2 г натриевой пыли в 60 мл сухого ксилола прибавлялся по каплям хлорангидрид α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты (21,5 г). Реакция сопровождалась разогреванием. После внесения всего хлорангидрида реакционная смесь нагревалась на водяной бане при перемешивании в течение 1 часа. По охлаждении ее был отфильтрован коллоидальный осадок поваренной соли и часть не вступившего в реакцию металлического натрия. В результате двухкратной перегонки фильтрата получен продукт с т. кип. 136—137° при 12 мм, 3 г (22,8% от теории). Бесцветная, очень густая жидкость, обладающая слабым своеобразным запахом. Растворима в органических растворителях; d_0^{20} 1,1748; n_D^{20} 1,5558. Найдено MR_D 57,84; вычислено MR_D 57,93.

Найдено %: P 14,75; N 6,49
$C_{10}H_{14}O_2PN$. Вычислено %: P 14,73; N 6,63

При взаимодействии с CuJ получен кристаллический продукт с т. пл. 134—138° (из бензола — лигроина).

9. Взаимодействие

```
  CH — O
 /       \
CH2        P — Cl
 \       /
  CH — O
  |
  CH3
```

с метиланилином

Реакция проводилась аналогично предыдущей. В реакцию взято: 10,7 г метиланилина, 2,3 г металлического натрия в виде пыли в 50 мл сухого ксилола и 12,64 г хлорангидрида α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты. Получено 5,1 г (22,6% от теории) продукта с т. кип. 133—134° при 3 мм; d_0^{20} 1,1382; n_D^{20} 1,5442; найдено MR_D 62,65; вычислено MR_D 62,60.

Найдено %: P 14,03; N 6,42
$C_{11}H_{16}O_2PN$. Вычислено %: P 13,77; N 6,22

Подобно предыдущему соединению продукт реагирует с однохлористой и одноиодистой медью с повышением температуры. Выделить комплекс в кристаллическом виде не удалось.

10. Взаимодействие $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> P-Cl$ **с** $(C_6H_5)_3CNH_2$

0,5 г $(C_6H_5)_3CNH_2$ и 0,25 г хлорангидрида гликольфосфористой кислоты нагревались в 5 мл сухого бензола. Вскоре выпал осадок 0,3 г. Промытый бензолом продукт плавился при 242—246°. По температуре плавления и данным анализа на Cl (найдено: Cl 11,19%; вычислено Cl 11,99%) оказался солянокислым трифенилметиламином. Других продуктов выделить не удалось.

11. Взаимодействие $\begin{matrix} & CH_2-O & \\ CH_2 & & \\ & CH_2-O & \end{matrix} \!\!> P-Cl$ **с н. бутиламином**

20 г бутиламина растворялись в 180 мл сухого эфира. К раствору прибавлялся хлорангидрид триметиленгликольфосфористой кислоты, разбавленной равным объемом эфира. После внесения всего хлорангидрида смесь нагревалась на водяной бане 0,5 часа. При разгонке в вакууме выделено 3 г вещества, кипящего в широких интервалах температуры 123—154°/4 мм, с разложением. При повторной разгонке также не удалось выделить никаких индивидуальных веществ.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что циклические хлорангидриды гликольфосфористых кислот реагируют с алифатическими и ароматическими аминами и образуют замещенные амиды гликольфосфористых кислот.

2. Синтезированы следующие соединения:

1) $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> P-N \!\! < \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$; 2) $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> P-N \!\! < \begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix}$;

3) $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> P-N \!\! < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\! > CH_2$; 4) $\begin{matrix} & CH_2-O \\ CH_2 & \\ & CH_2-O \end{matrix} \!\!> P-N \!\! < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\! > CH_2$;

5) $\begin{matrix} & CH_2-O \\ CH_2 & \\ & CH-O \\ & | \\ & CH_3 \end{matrix} \!\!> P-N \!\! < \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$; 6) $\begin{matrix} & CH_2-O \\ CH_2 & \\ & CH-O \\ & | \\ & CH_3 \end{matrix} \!\!> P-N \!\! < \begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix}$;

7) $\begin{matrix} & CH_2-O \\ CH_2 & \\ & CH-O \\ & | \\ & CH_3 \end{matrix} \!\!> P-N \!\! < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\! > CH_2$; 8) $\begin{matrix} & CH_2-O \\ CH_2 & \\ & CH-O \\ & | \\ & CH_3 \end{matrix} \!\!> P-\overset{H}{\overset{|}{N}}-C_6H_5$;

9) $\begin{matrix} & CH_2-O \\ CH_2 & \\ & CH-O \\ & | \\ & CH_3 \end{matrix} \!\!> P-\overset{CH_3}{\overset{|}{N}}-C_6H_5$

и изучены некоторые их свойства.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов; Изв. АН СССР, ОХН № 2, 226 (1946).
2. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 208 (1949); А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 473 (1949); А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 357 (1950); А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 536 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952 № 5

А. Е. АРБУЗОВ и Ф. Г. ВАЛИТОВА

О ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫЙ РАДИКАЛ

Циклогексиловые производные фосфористой кислоты изучены мало. В 1949 г. английские химики Кук, Хетт и др. [1] описали способ получения дициклогексилфосфористой кислоты при действии циклогексанола на треххлористый фосфор в среде четыреххлористого углерода, с выходом 60—65% от теории. Кроме точки кипения, 135—143° при 0,6—1 мм, других констант авторы не приводят. При попытке получить дициклогексилфосфористую кислоту по методу английских химиков мы неизменно получали отрицательный результатат, ибо при перегонке продуктов реакции в некоторый момент содержимое колбы вспенивалось и в дальнейшем все разлагалось. Повторные опыты неизменно кончались разложением продуктов реакции; в чем неуловимые условия благоприятного результата опыта — неясно*.

В дальнейшем нам удалось найти надежный путь получения дициклогексилфосфористой кислоты при действии циклогексанола на треххлористый фосфор, в присутствии пиридина, в среде сухого эфира, взятых в отношении 3 : 1. В результате реакции получаются два вещества: дициклогексилфосфористая кислота (с выходом 39% от теории) и трициклогексилофосфит, в небольшом количестве.

Дициклогексилфосфористая кислота представляет собой бесцветную подвижную жидкость, с характерным запахом, со следующими константами: т. кип. 149—150° при 1 мм; d_0^{20} 1,0982; n_D^{20} 1,4800. В эфирном растворе дициклогексилфосфористая кислота взаимодействует с металлическим натрием, образуя растворимую в эфире соль, аналогичную диэтилфосфористому натрию. При приливании к эфирному раствору соли эфирного раствора бромистого тритила немедленно появляется золотисто-желтое окрашивание, характерное для свободного радикала трифенилметила [2].

При изменении молярных соотношений между циклогексанолом, треххлористым фосфором и пиридином оказалось возможным перейти к получению хлорангидрида дициклогексилфосфористой кислоты. Реакцию в этом случае можно выразить уравнением:

$$2C_6H_{11}OH + PCl_3 + 2C_5H_5N \rightarrow (C_6H_{11}O)_2PCl + 2C_5H_5N \cdot HCl.$$

В этом случае при перегонке продуктов реакции сначала отгоняется легко кипящая мутноватая жидкость, а затем ожидаемый хлорангидрид. После окончания отгонки хлорангидрида содержимое колбы почти мгновенно вспенивается и наступает полное разложение. Выход хлорангидрида составляет 40—45% от теории. Хлорангидрид представляет собой бесцветную, подвижную, слабо дымящую на воздухе жидкость с т. кип. 152—153° при 1 мм; d_0^{20} 1,0811; n_D^{20} 1,4852.

* По частным сведениям Б. А. Арбузову удалось единственный раз получить дициклогексилфосфористую кислоту с хорошим выходом (до 60% от теории) по способу английских химиков.

Описанный вполне доступный способ получения хлорангидрида дал нам возможность легко получить трициклогексиловый эфир фосфористой кислоты и ряд других эфиров смешанного типа. Исходя из хлорангидрида, мы получили трициклогексилфосфит тремя способами: 1) действием на хлорангидрид циклогексанолом в присутствии пиридина, 2) действием на хлорангидрид циклогексанолом в присутствии диметиланилина и 3) действием на хлорангидрид алкоголятом циклогексанола. Все реакции производились в среде безводного эфира. Наилучший результат получается при действии на хлорангидрид алкоголята циклогексанола, когда выход достигает 60—65% от теории.

Трициклогексилфосфит представляет собой первоначально после перегонки бесцветную густую жидкость с т. кип. 175—176° при 1 мм. Через некоторое время вся жидкость в приемнике застывает в массу бесцветных прозрачных, частично слипшихся между собой кристаллов. Кристаллы, вынутые из колбы, на воздухе немедленно расплываются, поэтому приблизительная температура плавления кристаллов была определена опусканием термометра во всю массу кристаллов в колбе, при этом все содержимое колбы расплавилось в пределах 60—75°.

При действии на трициклогексилфосфит однобромистой меди получено медное соединение в виде хорошо кристаллизующихся из спирта кристаллов с т. пл. 173—174°. В дальнейшем нами, исходя из хлорангидрида, получены действием алкоголятов спиртов в среде безводного эфира ряд смешанных эфиров общего вида $(C_6H_{11}O)_2POAlk$, где $Alk=CH_3$, C_2H_5, н. C_4H_9, $C_6H_5CH_2$. Температуры кипения и другие константы полученных нами эфиров приводятся далее в таблице.

Все полученные нами смешанные эфиры реагируют со слабым разогреванием (30—40°) с однобромистой медью, образуя густые вязкие жидкости, которые нам не удалось закристаллизовать. Реакция изомеризации дициклогексилалкилфосфористых эфиров протекает весьма своеобразно. Так, например, при нагревании в запаянной трубке метилового эфира дициклогексилфосфористой кислоты с иодистым метилом до 200°, вместо обычного в этих случаях уменьшения объема взятой в реакцию смеси, происходит увеличение. При дальнейшем нагревании содержимого трубки до 210—220° происходит расслаивание вначале однородной жидкости, причем верхний, наибольший по объему, слой представляет подвижную, почти бесцветную жидкость, нижний слой — густую окрашенную в слабо желтый цвет жидкость. После вскрытия трубки верхний слой осторожно сливался в маленькую колбу и жидкость перегонялась. Большая часть перегнавшейся жидкости имела температуру кипения, близкую к циклогексену, и обладала запахом циклогексена. Нижний слой, после того как трубка была разрезана почти на уровне жидкости, сливался в маленькую чашечку, которая помещалась в эксикатор, из которого выкачивался воздух водоструйным насосом. Через сутки содержимое чашечки почти все закристаллизовалось. Кристаллы, как показало их исследование, оказались метилфосфиновой кислотой. Здесь следует вспомнить, что получение в кристаллическом состоянии метилфосфиновой кислоты—задача далеко не легкая. Схему этой интересной реакции можно представить следующим образом:

$$(C_6H_{11}O)_2POCH_3 + CH_3J \rightarrow (C_6H_{11}O)_2 P\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ - J \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \rightarrow CH_3J + 2C_6H_{10} + CH_3PO(OH)_2.$$

Характерно, что описанная для метилового эфира дициклогексилфосфористой кислоты картина изомеризации повторялась при изучении реакции изомеризации всех остальных полученных нами смешанных эфиров (в том числе трициклогексилфосфита), именно во всех изученных нами случаях сначала при нагревании до 200° продуктов реакции наблюдается

небольшое увеличение объема жидкости, а дальше при повышении температуры до 220° наступает разделение на два слоя. Верхний слой независимо от алкильного радикала смешанного эфира переходил в основном при перегонке в пределах температуры кипения циклогексена. Нижний слой, по аналогии с опытом, описанным выше с метиловым эфиром, должен был представлять соответствующую алкилфосфиновую кислоту, однако пока предполагаемые алкилфосфиновые кислоты в кристаллическом состоянии получить нам не удалось; мы не теряем надежды осуществить это в будущем при проведении опытов с бо́льшими количествами исходных веществ.

Кроме выше описанных эфиров, нами был получен еще один смешанный эфир с циклогексиловым радикалом, исходя из пирокатехинфосформонохлорида, описанного нами в одном из предыдущих сообщений [3]. При действии на пирокатехинфосформонохлорид циклогексанола, в присутствии пиридина, был получен циклогексилпирокатехинфосфит с выходом 62% от теории. Константы эфира приведены в таблице. В отличие от

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С при 1 мм	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D		Содержание фосфора		Выход в %
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	$(C_6H_{11}O)_2POH$	149—150	1,0982	1,4800	63,65	63,57	12,22; 12,37	12,60	39
2	$(C_6H_{11}O)_2PCl$	152—153	1,0811	1,4852	70,11	69,92	11,54; 12,02	11,72	45
3	$(C_6H_{11}O)_3P$	175—176	—	—	—	—	9,30; 9,62	9,45	63
4	$(C_6H_{11}O)_2POCH_3$	127—128	1,0491	1,4750	—	—	12,14; 12,10	11,92	41
5	$(C_6H_{11}O)_2POC_2H_5$	129—130	1,0298	1,4730	75,91	75,52	11,45; 11,57	11,31	33
6	$(C_6H_{11}O)_2POC_4H_9$(н.)	139—140	0,9827	1,4618	84,47	84,75	10,52; 10,24	10,26	30,7
7	$(C_6H_{11}O)_2PO—CH_2—C_6H_5$	193—195	1,0594	1,5088	94,65	95,06	9,23; 9,47	9,22	43
8	$C_6H_4\langle O, O \rangle POC_6H_{11}$	125—126	1,1661	1,5270	62,76	62,68	12,86; 13,00	13,02	62

алкилдициклогексилфосфитов данный эфир с однобромистой медью дает хорошо кристаллизующееся медное соединение с т. пл. 137—138°. Кристаллы медного соединения непрочны как на воздухе, так и в запаянной трубке: довольно быстро зеленеют и затем чернеют. Изомеризация циклогексилпирокатехинфосфита в присутствии иодистого или бромистого циклогексила протекает отлично от остальных смешанных циклогексилфосфитов. При нагревании реагирующих соединений в запаянной трубке до 210° сколь-либо значительного изменения объема не замечается; при температуре выше 210° наступает разложение.

На трициклогексилфосфите и циклогексилпирокатехинфосфите было изучено действие трифенилбромметана при нагревании в запаянных трубках до 180°. Полученная густая слабо окрашенная в желтый цвет масса обмыливалась 10%-ной соляной кислотой при нагревании в запаянных трубках. В обоих случаях выпала смолообразная масса, из которой путем обработки спиртом и повторной перекристаллизацией удалось выделить трифенилметилфосфиновую кислоту с т. пл. 277—278°. При действии трифенилбромметана на этилдициклогексилфосфит нами неожиданно были получены кристаллы трифенилметана с т. пл. 92°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение дициклогексилфосфористой кислоты $(C_6H_{11}O)_2POH$

К 50 г циклогексанола, 39,5 г пиридина в 50 мл сухого эфира, при работе мешалки, постепенно приливался эфирный раствор 22,9 г треххлористого фосфора. Реакция шла с разогреванием и продолжалась в течение 3 час. Отстоявшийся эфирный слой сливался от выпавшего осадка в перегонную колбу. Сюда же приливался эфир, которым декантировался осадок в реакционной колбе. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме при 1 мм. Получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 60—150°; 5 г; n_D^{20} 1,4802

Фр. II, т. кип. 150—160°; 19 г; d_0^{20} 1,4812

Фр. III, т. кип. 166—179°; 5 г — закристаллизовалась

После повторной перегонки фракций II и III получена фракция с т. кип. 149—150°; выход 16 г, или 39% от теории; n_D^{20} 1,4800; d_0^{20} 1,0982; найдено MR_D 63,65; вычислено MR_D 63,57.

Найдено %: P 12,22, 12,37
$C_{12}H_{23}O_3P$. Вычислено %: P 12,60

Получение хлорангидрида дициклогексилфосфористой кислоты $(C_6H_{11}O)_2PCl$

К эфирному раствору 100 г циклогексанола и 79 г пиридина при перемешивании приливался эфирный раствор 69 г треххлористого фосфора. Реакция шла с разогреванием в продолжение 4 час. На другой день отстоявшийся эфирный слой сливался в перегонную колбу и туда же добавлялся эфир после декантирования осадка. После удаления эфира остаток разгонялся в вакууме при 1 мм. Получены 2 фракции с т кип. 40—140° — мутная и с т. кип. 140—160° — прозрачная. При нагревании выше 160° наступило разложение. После двух перегонок получена фракция с т. кип. 152—153°. Выход 61 г, или 45% от теории; n_D^{20} 1,4852; d_0^{20} 1,0811; найдено MR_D 70,11; вычислено MR_D 69,92.

Найдено %: P 11,54; 12,02
$C_{12}H_{22}O_2P$. Вычислено %: P 11,72
Найдено %: Cl 13,85; 13,62
$C_{12}H_{22}O_2PCl$. Вычислено %: Cl 13,42

Получение трициклогексилфосфита $(C_6H_{11}O)_3P$

1. В присутствии пиридина. К эфирному раствору 11,7 г циклогексанола и 9,2 г пиридина постепенно, при работе мешалки, приливался эфирный раствор 31 г хлорангидрида дициклогексилфосфористой кислоты. По окончании реакции кристаллический осадок быстро отфильтровывался, осадок промывался свежей порцией сухого эфира. Фильтрат подвергался перегонке. После удаления эфира остаток разгонялся под вакуумом при 1 мм. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 65—158°; 4,5 г
Фр. II, т. кип. 158—168°; 11,5 г
Фр. III, т. кип. 168—180°; 15,6 г

После повторной перегонки фракций II и III получена фракция с т. кип. 175—176°, которая закристаллизовалась в приемнике. Выход 16 г, или 41% от теории.

Найдено %: P 9,30; 9,62
$C_{18}H_{33}O_3P$. Вычислено %: P 9,45

2. В присутствии диметиланилина. К эфирному раствору 3,8 г циклогексанола и 4,5 г диметиланилина приливался эфирный раствор 10 г хлорангидрида. Отстоявшийся эфирный слой сливался в перегонную колбу. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме при 1 мм. Выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 50—150°; 1,3 г
Фр. II, т. кип. 150—160°; 4,2 г
Фр. III, т. кип. 160—180°; 5,5 г

После вторичной перегонки фракции III выделена фракция с т. кип. 175—176°, которая закристаллизовалась. Выход 4 г, или 32% от теории.

Действие хлорангидрида на алкоголят циклогексанола. К эфирному раствору алкоголята циклогексанола, приготовленного из 0,87 г металлического натрия и 3,8 г циклогексанола путем вспучивания [4], приливался эфирный раствор 10 г хлорангидрида. После отфильтровывания осадка фильтрат подвергался перегонке. Оставшееся густое масло после удаления эфира перегонялось в пределах 175—176° и полностью закристаллизовалось. Других фракций в этом случае не оказалось. Точка плавления кристаллов определялась опущенным в колбу с веществом термометром. Вещество полностью расплавилось в пределах 60—75°. Выход эфира 7,8 г, или 63% от теории.

Действие однобромистой меди на трициклогексилфосфит. В маленькую колбу вносился 1 г трициклогексилфосфита и 0,43 г однобромистой меди. Опущенный в смесь термометр показывал повышение температуры до 42°, после чего дальнейшее разогревание прекратилось. Образовавшаяся белая масса в колбе дважды подвергалась перекристаллизации из сухого спирта; т. пл. 173—174°.

Найдено %: Br 9,75; 9,55
$C_{36}H_{66}O_6P_2CuBr$. Вычислено %: Br 9,99

Получение алкиловых эфиров дициклогексилфосфористой кислоты

Алкиловые эфиры дициклогексилфосфористой кислоты получались в среде сухого эфира действием хлорангидрида дициклогексилфосфористой кислоты на алкоголяты соответствующих спиртов. По окончании реакции эфирный слой или отфильтровывался от выпавшего осадка или же содержимое колбы подвергалось центрифугированию. Фильтрат подвергся разгонке. После удаления эфира остаток перегонялся под вакуумом.

1. Получение метилового эфира дициклогексилфосфористой кислоты. Для реакции взято 13 г хлорангидрида, 1,6 г метилового спирта и 1,15 г металлического натрия. После удаления эфира остаток перегонялся под вакуумом при 1 мм. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 60—120°
Фр. II, т. кип. 120—140°

После двух перегонок получена фракция с т. кип. 127—128°. Вес 5,3 г, или 41% теории; n_D^{20} 1,4750; d_0^{20} 1,0491.

Найдено %: P 12,14; 12,10
$C_{13}H_{25}O_3P$. Вычислено %: P 11,92

2. Получение этилового эфира дициклогексилфосфористой кислоты. К приготовленному из 0,85 г металлического натрия и 1,7 г этилового

спирта алкоголяту приливалось 10 г хлорангидрида. В результате разгонки продуктов реакции получены фракции:

Фр. I, т. кип. 80—120°
Фр. II, т. кип. 120—135°

После второй перегонки получена фракция с т. кип. 129—130° при 1 мм. Выход 3,4 г, или 33% от теории; n_D^{20} 1,4730; d_0^{20} 1,0298; найдено MR_D 75,91; вычислено MR_D 75,52.

Найдено %: P 11,45; 11,57
$C_{14}H_{27}O_3P$. Вычислено %: P 11,31

3. Получение н. бутилового эфира дициклогексилфосфористой кислоты. К приготовленному из 0,81 г металлического натрия и 2,04 г н. бутилового спирта алкоголяту приливался эфирный раствор 10 г хлорангидрида. После перегонки продуктов реакции получены фракции:

Фр. I, т. кип. 80—130°
Фр. II, т. кип. 130—150°

После двух перегонок получена фракция с т. кип. 139—140° при 1 мм Выход 3,5 г, или 30,7% от теории; n_D^{20} 1,4618; d_0^{20} 0,9827; найдено MR_D 84,47; вычислено MR_D 84,75.

Найдено %: P 10,52; 10,24
$C_{16}H_{31}O_3P$. Вычислено %: P 10,26

4. Получение бензилового эфира дициклогексилфосфористой кислоты. Алкоголят бензилового спирта в данном случае получен не вспучиванием, а действием 16 г бензилового спирта на 3,45 г металлического натрия в среде сухого эфира при нагревании. Затем приливалось 40 г эфирного раствора хлорангидрида. Эфирный слой по окончании реакции подвергался разгонке. После удаления эфира остаток перегнан под вакуумом. Выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 80—160°
Фр. II, т. кип. 160—200°

После двух перегонок получена фракция с т. кип. 193—195°; выход 22 г, или 43% от теории; n_D^{20} 1,5088; d_0^{20} 1,0594; найдено MR_D 94,65; вычислено MR_D 95,06.

Найдено %: P 9,23; 9,37
$C_{19}H_{29}O_3P$. Вычислено %: P 9,22

5. Получение пирокатехинциклогексилфосфористой кислоты. К эфирному раствору 11,5 г циклогексанола и 9,8 г пиридина при перемешивании приливался эфирный раствор 20 г пирокатехинфосформонохлорида. Реакция идет с хорошим разогреванием. Отстоявшийся эфирный слой подвергался перегонке. После удаления эфира оставшееся масло подвергалось перегонке при 1 мм. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 80—120°; 3 г
Фр. II, т. кип. 120—130°; 18 г

Повторной перегонкой получена фракция с т. кип. 125—126°. Выход 17 г, или 62% от теории; n_D^{20} 1,5270; d_0^{20} 1,1661; найдено MR_D 62,76; вычислено MR_D 62,68.

Найдено %: P 12,86; 13,00
$C_{12}H_{15}O_3P$. Вычислено %: P 13,02

Действие однобромистой меди на пирокатехинциклогексилфосфористую кислоту. В колбу с 2 г пирокатехинциклогексилфосфористой кислоты прибавлялось 1,8 г однобромистой меди. Температура смеси поднялась до 45°. Полученная белая масса дважды перекристаллизовывалась из абсолютного спирта. Выделившиеся кристаллы имели т. пл. 137—138°. Следующая перекристаллизация температуры плавления не изменила. На воздухе кристаллы через сутки позеленели, а затем наступило почернение.

Найдено %: P 8,72; 8,49
$C_{12}H_5O_3PCuBr$. Вычислено %: P 8,12

Изомеризация метилового эфира дициклогексилфосфористой кислоты в присутствии иодистого метила. Смесь 2,5 г метилового эфира дициклогексилфосфористой кислоты и 1,4 г иодистого метила нагревалась в запаянной трубке с перетяжкой для наблюдения за изменением объема. При нагревании до 200° объем жидкости увеличился. При температуре от 200 до 215° образовалось два слоя. Верхний слой осторожно сливался в маленькую колбу и перегонялся при обыкновенном давлении. Получены 2 фракции с т. кип. 40—80° (температура поднялась быстро, перегналось около одной трети части) и с т. кип. 80—85° (запах сходен с циклогексаном).

Второй нижний слой, перелитый на часовое стеклышко и оставленный в эксикаторе, на другой день закристаллизовался. Температура плавления неочищенных кристаллов 98—100° (температура плавления метилфосфиновой кислоты 103—104°).

Действие трифенилбромметана на пирокатехинциклогексилфосфористую кислоту. Смесь, состоящая из 2 г эфира и 2,7 г трифенилбромметана, нагревалась в запаянной трубке до 180°. Образовалась слабо желтого цвета густая жидкость. Содержимое трубки подвергалось омылению добавлением в трубку 10 мл 15%-ной соляной кислоты и нагреванием при 200° в течение 4 час. Выпала смола, а в водном слое было замечено появление кристаллов. Смола сначала очищалась растворением в бензоле, выпавшие кристаллы серого цвета дважды перекристаллизовались из сухого спирта. Кристаллы имели т. пл. 277—278°, что соответствует температуре плавления трифенилметилфосфиновой кислоты.

Действие трифенилбромметана на трициклогексилфосфит. Смесь 2 г трициклогексилфосфита и 2 г трифенилбромметана нагревалась в запаянной трубке при 180° в течение 1 часа. Содержимое трубки представляло слегка окрашенную густую жидкость на дне которой образовалась смола. После добавления 10 мл 15%-ной соляной кислоты трубка снова нагревалась при 190° 2 час. По остывании трубки в водном слое выпали волосовидные кристаллы трифенилметилфосфиновой кислоты. Кристаллы после очищения имели т. пл. 277—278°.

ВЫВОДЫ

1. Найдены надежные способы получения дициклогексилфосфористой кислоты, ее хлорангидрида и трициклогексилового эфира фосфористой кислоты.

2. Получены CH_3-, C_2H_5-, н. C_4H_9-, $C_6H_5CH_2$-эфиры дициклогексилфосфористой кислоты, а также циклогексиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты.

3. CH_3-, C_2H_5-, н. C_4H_9-, $C_6H_5CH_2$-эфиры дициклогексилфосфористой кислоты реагируют с одногалоидными солями меди, образуя некристаллизующиеся вязкие густые жидкости.

4. Трициклогексилфосфит и циклогексилпирокатехинфосфит образуют с однобромистой медью хорошо кристаллизующиеся комплексные соединения.

5. CH_3-, C_2H_5-, н. C_4H_9-, $C_6H_5CH_2$-, C_6H_{11}-эфиры дициклогексилфосфористой кислоты в присутствии соответствующих галоидалкилов при температуре 200—220° изомеризуются весьма своеобразно, с выделением циклогексена и соответствующих алкилфосфиновых кислот.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Cook, J. D. Hett и др., J. Chem. Soc., 2921 (1949).
2. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРХО 61, 1923 (1929).
3. А. Е. Арбузов и Ф. Г. Валитова, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 533 (1940).
4. А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора, монография, 144 (1914).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Е. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 1. СОЕДИНЕНИЯ С СОЛЯМИ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Комплексные соединения фосфинов и арсинов с металлическими солями изучены довольно подробно и исследование их интенсивно продолжается в настоящее время. Комплексные соединения с третичными фосфинами могут быть представлены следующими главнейшими типами [1].

Бромиды и иодиды одновалентных меди и серебра соединяются с фосфинами, давая комплексы учетверенного молекулярного веса типа (I) и (II): $[R_3P \cdot CuJ]_4$ (I), $[R_3P \cdot AgJ]_4$ (II).

Галоидные соли одновалентного золота дают простые линейные молекулы типа (III): $R_3P \rightarrow AuCl$ (III).

Соли двухвалентных металлов, как, например, хлористого палладия или хлористой платины, дают комплексные соединения следующих типов: с простой молекулой (IV) с плоскостной конфигурацией $(R_3P)_2\,PdCl_2$ (IV), могущей существовать в цис- и транс-формах (V) и (VI), и мостиковых (VII) с планарной молекулой и транс-расположением:

```
(C3H7)3 P     Cl          (C3H7) P     Cl
        \    /                    \   /
         Pt                        Pt
        /    \                    /   \
(C3H7)3 P     Cl               Cl      P (C3H7)3
   (V)-цис                       (VI)-транс

      R3P       Cl       Cl
         ↘     /  ↘     /
           Pd       Pd
          /  ↖     /  ↖
       Cl       Cl       PR3
               (VII)
```

Галоидные соли ртути и кадмия дают соединения типа (IV) и (VII), но с тетраэдрическим расположением центрального атома. Соли ртути и кадмия могут давать комплексы также вида $[(R_3P)_2\,(HgBr_2)_3]$ и $[(R_3P)_2\,(HgBr_2)_4]$.

Комплексные соединения эфиров фосфористой кислоты изучены значительно слабее. Шютценбергер [2], действуя спиртами на $PtCl_2 \cdot PCl_3$ и $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$, получил $PtCl_2 \cdot P(OCH_3)_3$ и $PtCl_2 \cdot 2P(OCH_3)_3$, $PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$ и $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$. Помей [3] получил аналогичным образом $PtCl_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-н.})_3$, а Ризлер [4] $PtCl_2 \cdot P(OC_5H_{11})_3$. Линде [5], действуя метиловым и этиловым спиртами на $AuCl \cdot PCl_3$, получил $AuCl \cdot P(OCH_3)_3$ и $AuCl \cdot P(OC_2H_5)_3$.

Одним из нас [6] было показано, что полные эфиры фосфористой кислоты дают комплексные соединения с одногалоидными солями меди типа $CuX \cdot P(OR)_3$ и $CuX \cdot 2P(OR)_3$. Полные эфиры фосфористой кислоты реагируют также с галоидным серебром, давая комплексные соединения типа $AgX \cdot P(OR)_3$ [7].

Гринберг и Троицкая [8] получили и изучили свойства ряда комплексных соединений платины с триалкилфосфитами и диалкилфосфористыми кислотами в качестве аддендов. В этой работе была показана глубокая аналогия между фосфиновыми и фосфитными производными. В последнее время нами были предприняты работы по более детальному изучению ранее полученных комплексных соединений полных эфиров фосфористой кислоты и получение новых комплексных производных триалкилфосфитов.

В настоящем сообщении приводятся данные по медным, серебряным и золотым соединениям. Как указано выше, полные эфиры фосфористой кислоты дают с одногалоидными солями меди комплексы типа $CuX \cdot P(OR)_3$ и $CuX \cdot 2P(OR)_3$. Для некоторых из соединений первого типа ранее были определены молекулярные веса [6]. Для $CuCl \cdot P(OCH_3)_3$ и $CuBr \cdot P(OCH_3)_3$ эбуллиоскопически в хлороформе было найдено для первого соединения *M* 374 вместо 223,5 или удвоенной молекулы 447 и для второго 576 вместо 268 или удвоенной молекулы 536. Для $CuJ \cdot P(OC_2H_5)_3$ криоскопически в бензоле было найдено *M* 1088, что соответствует утроенному молекулярному весу (1071). Таким образом, полученные данные не дают четкого представления о молекулярном весе указанных комплексных соединений.

Так как определение молекулярного веса в кипящем хлороформе может приводить к частичному разложению комплекса, то нами были измерены молекулярные веса криоскопически в бензоле и получены результаты, представленные в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Молекулярный вес	
			найдено	вычислено
1	$[CuCl \cdot P(OC_3H_7)_3\text{-изо}]_3$	112—114	921,6	921,57
2	$[CuBr \cdot P(OC_3H_7)_3\text{-изо}]_3$	149—150	1059,8	1054,9
3	$[CuJ \cdot P(OC_3H_7)_3\text{-изо}]_3$	184—185	1192,6	1195,98
4	$[CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3]_3$	95—96	1220,1	1227,5
5	$[CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3]_3$	90,5—91,5	1363,8 1342,4	1360,8
6	$[CuCNS \cdot P(OC_3H_7)_3\text{-изо}]_3$	95—96	1047,8	989,4
7	$CuCNS \cdot CH_3 \begin{matrix} / CH_2{-}O \backslash \\ \backslash CH_2{-}O / \end{matrix} P{-}OCH_2C_6H_5$	150—152 (с разложением)		

В табл. 1 представлены данные о полученном нами новом комплексном соединении триизопропилфосфита с роданистой медью. Данные молекулярных весов показывают, что комплексы типа $CuX \cdot P(OR)_3$ имеют утроенную молекулу и, таким образом, отличаются от аналогичных комплексов с фосфинами ($CuX \cdot PR_3$), которым придается учетверенный молекулярный вес [9]. Следует, однако, отметить, что экспериментальные значения молекулярного веса для $CuX \cdot PR_3$ лежат между утроенным и учетверенным значениями.

Для соединений типа $CuX \cdot 2P(OR)_3$ молекулярные веса до сих пор не были определены. Сделанные нами определения молекулярных весов криоскопически в бензоле показали, что соединения $CuX \cdot 2P(OR)_3$ представлены простой молекулой (табл. 2).

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С	Молекулярный вес	
			найдено	вычислено
1	$CuCl \cdot 2P(OC_6H_5)_3$	70	606,3	719,2
2	$CuBr \cdot 2P(OC_6H_5)_3$	73—74	697,4	763,7
3	$CuJ \cdot 2P(OC_6H_5)_3$	73—76	713,1	810,7

Нами не найдено литературных данных о соединениях типа $CuX \cdot 2PR_3$. Недавно Найхольм [10] описал комплексы $CuX \cdot 2AsR_3$. Определение их молекулярных весов криоскопически в бензоле и нитробензоле дало цифры, лежащие между одинарным и удвоенным значением. Найхольм считает более вероятным удвоенное значение молекулярного веса и понижения значений объясняет вероятной диссоциацией комплекса в растворе. Вопрос о молекулярном весе $CuX \cdot 2AsR_3$ он считает нерешенным.

Интересно отметить, что определения молекулярного веса комплексов $CuX \cdot AsR_3$ криоскопически в бензоле и нитробензоле дают, по данным Найхольма, цифры, соответствующие утроенной молекуле, хотя Найхольм принимает для них учетверенное значение*.

А. Е. Арбузовым и Карташевым [7] действием триэтилфосфита на соли серебра были получены комплексы $(C_2H_5O)_3P \cdot AgX$, где X = Cl, Br и J. Ближе эти комплексы не исследовались.

Нами получены неописанные комплексы AgX с изопропилфосфитом и определены их молекулярные веса в бензоле методом криоскопии. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С	Молекулярный вес	
			найдено	вычислено
1	$[AgCl \cdot P(OC_3H_7)_3$-изо$]_3$	29—30	814,4	1054
2	$[AgBr \cdot P(OC_3H_7)_3$-изо$]_3$	73—75	1233,3 1216,5	1187,9
3	$[AgJ \cdot P(OC_3H_7)_3$-изо$]_3$	163—164	1326,9	1328,9

Как видно из табл. 3, комплексы изопропилового эфира фосфористой кислоты с AgX(X = Cl, Br и J) имеют в бензольном растворе утроенную молекулу и, таким образом, аналогичны комплексам $CuX \cdot P(OR)_3$. Следует напомнить, что комплексы $CuX \cdot PR_3$ и $AgX \cdot PR_3$ построены по одному типу и имеют в бензольном растворе значения фактора ассоциации между 3, 5 и 4. Соединения фенилового эфира фосфористой кислоты с галоидным серебром нам не удалось получить.

Как было указано выше, Линде [5] действием метилового и этилового спиртов на комплекс $AuCl \cdot PCl_3$ были получены комплексы $AuCl \cdot P(OCH_3)_3$

* Для $CuCl \cdot AsR_3$ вычислено *M* 343, найдено *M* в нитробензоле 1205; в бензоле 1020; для тримера вычислено *M* 1029, для тетрамера — 1372. Для $CuBr \cdot AsR_3$ вычислено *M* 387,5, найдено *M* в бензоле 1260, для димера вычислено *M* 1162,5.

и $AuCl \cdot P(OC_2H_5)_3$. Нами комплекс с триметилфосфитом был получен тремя различными способами: а) по Линде — действием метилового спирта на $AuCl \cdot PCl_3$, б) действием триметилфосфита на AuCl и в) действием триметилфосфита на $AuCl \cdot PCl_3$. Во всех трех случаях было получено одно и то же соединение с т. пл. 101—102°. Нами получен также действием трифенилфосфита на $AuCl \cdot PCl_3$ неописанный комплекс $(C_6H_5O)_3P \cdot AuCl$ с т. пл. 103° и жидкий комплекс AuCl с изопропилфосфитом.

Определение молекулярного веса полученных кристаллических комплексов крископически в бензоле дало результаты, отвечающие простой молекуле (табл. 4).

Таблица 4

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С	Молекулярвый вес	
			найдено	вычислено
1	$(CH_3O)_3P \cdot AuCl$	101—102	348	356,7
2	$(C_6H_5O)_3P \cdot AuCl$	103	514,4	542,5

Таким образом, комплексы фосфористых эфиров с однохлористым золотом построены аналогично комплексам однохлористого золота с фосфинами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение молекулярных весов комплексных соединений триизопропилфосфита с одногалоидными солями меди криоскопическим методом

Соединения (1), (2), (3) были получены впервые А. Е. Арбузовым в 1905 г.

1) $P(OC_3H_7)_3 \cdot CuCl$, т. пл. 112—114° (из петролейного эфира)
2) $P(OC_3H_7)_3 \cdot CuBr$, т. пл. 149—150° (из петролейного эфира)
3) $P(OC_3H_7)_3 \cdot CuJ$, т. пл. 184—185° (из эфира)

Соединение (1)

Найдено: *M* 921,6
Вычислено для $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuCl]$: *M* 307,19
» $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuCl]_3$: *M* 921,57

Соединение (2)

Найдено: *M* 1059,8
Вычислено для $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuBr]$: *M* 351,64
» $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuBr]_3$ *M* 1054,95

Соединение (3)

Найдено: *M* 1192,6
Вычислено для $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuJ]$: *M* 398,65
» $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuJ]_3$: *M* 1195,95

Определение молекулярных весов комплексных соединений трифенилфосфита с одногалоидными солями меди

Известны 5 соединений, образованных трифенилфосфитом с одногалоидными солями меди (полученные впервые А. Е. Арбузовым):

1) $CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3$, т. пл. 95—96°
2) $CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3$, т. пл. 90,5—91,5°
3) $CuCl \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, т. пл. 70°
4) $CuBr \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, т. пл. 73—74°
5) $CuJ \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, т. пл. 73—76°

Определение молекулярных весов производилось криоскопическим методом в растворе бензола:

Соединение (1)

Найдено: *M* 1220,1
Вычислено для $[CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3]$: *M* 409,15
» $[CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3]_3$: *M* 1227,45

Соединение (2)

Найдено: *M* 1363,8; 1342,4
Вычислено для $[CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3]$: *M* 453,61
» $[CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3]_3$: *M* 1360,83

Соединение (3)

Найдено: *M* 606,3
Вычислено для $CuCl \cdot 2P(OC_6H_5)_3$: *M* 719,24

Соединение (4)

Найдено: *M* 697,4
Вычислено для $CuBr \cdot 2P(OC_6H_5)_3$: *M* 763,72

Соединение (5)

Найдено: *M* 713,1
Вычислено для $CuJ \cdot 2P(OC_6H_5)_3$: *M* 810,7

Получение комплексных соединений эфиров фосфористой кислоты с солями серебра, меди и золота

1. Получение $P(OC_3H_7\text{-изо})_3AgCl$. К 1,2 г изопропилового эфира фосфористой кислоты было присыпано 0,73 г хлористого серебра. Температура реакционной смеси поднялась до 40°. Для растворения остатка соли смесь осторожно нагревалась на горелке при 50—55°. После окончания реакции продукт растворялся в абсолютном спирте; раствор отфильтровывался от незначительного осадка и выливался в воду, охлажденную снегом. Выпавшее масло после потирания стеклянной палочкой закристаллизовалось. Получены кристаллы с т. пл. 28—30°. После повторной кристаллизации из эфира продукт плавился при 29—30°

Найдено %: Cl 9,83
$C_9H_{21}O_3PAgCl$. Вычислено %: Cl 10,08

Определение молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле дало следующий результат:

Найдено: *M* 814,4
Вычислено для $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot AgCl]$: *M* 351,5
» $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot AgCl]_3$: *M* 1054

2. Получение $P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot AgBr$. К 1,8 г триизопропилфосфита присыпалось порциями 1,7 г (1 моль соли на 1 моль эфира) бромистого серебра.

Реакция, как и в первом опыте, сопровождалась разогреванием смеси. После того как температура упала, смесь нагревалась до 50° и растворялась в абсолютном спирте; раствор после фильтрования выливался в холодную воду. Образовавшееся масло быстро затвердело. Кристаллический продукт был отфильтрован и высушен на фильтровальной бумаге, затем перекристаллизован из сухого эфира. Получены бесцветные кристаллы (2,3 г) с т. пл. 73—75°; растворимые во многих органических растворителях, не растворимые в воде; при доступе влаги и на свету темнеют, выделяя серебро.

Найдено %: Br 20,39
$C_9H_{21}O_3PAgBr$. Вычислено %: Br 20,18

Найдено: *M* 1233,3; 1216,5 (криоскопически)
Вычислено для $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot AgBr]$: *M* 395,95
» $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot AgBr]_3$: *M* 1187,85

3. Получение $P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot AgJ$. Комплексное соединение триизопропилфосфита с иодистым серебром получалось аналогично вышеописанным из 1 г эфира и 1,17 г соли. Для окончания реакции смесь осторожно нагревалась над пламенем горелки до 50—55°. При охлаждении пробирки продукт быстро затвердел. После двухкратной кристаллизации из эфира и однократной из абсолютного спирта получены хорошо образованные бесцветные кристаллы с т. пл. 163—164° (с разложением). Продукт реакции по свойствам напоминает предыдущие: растворяется в эфире, бензоле, ацетоне, метиловом и этиловом спиртах; не растворяется в воде; при стоянии желтеет.

Найдено %: J 28,83
$C_9H_{21}O_3PAgJ$. Вычислено %: J 28,65

Найдено: *M* 1326,9 (криоскопически)
Вычислено для $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot AgJ]$: *M* 442,97
» $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot AgJ]_3$: *M* 1328,91

4. Действие галоидных солей серебра на фениловый эфир фосфористой кислоты. К 1,5 г трифенилфосфита присыпались 1,2 г иодистого серебра. Реакция не наступала, температура оставалась прежней и соль не растворялась в эфире. Смесь нагревалась сначала при 55°, затем при более высокой температуре ($\sim$ 100°) и, наконец, при 150—155°. Часть иодистого серебра при этом растворилась. После обработки реакционной смеси абсолютным спиртом и водой получено масло, которое не кристаллизовалось при сильном охлаждении и длительном стоянии. Попытки получить комплексные соединения фенилового эфира фосфористой кислоты с бромистым и хлористым серебром также не дали положительных результатов.

5. Получение комплексного соединения изопропилового эфира фосфористой кислоты с роданистой медью. К 2,2 г изопропилового эфира фосфористой кислоты прибавлено 1,4 г роданистой меди. Реакция сопровождалась разогреванием смеси до 60°. Образовавшееся белое мазеобразное вещество при стоянии затвердело. После многократных перекристаллизаций из абсолютного эфира получен продукт, плавящийся с разложением при 95—96°, хорошо растворимый в эфире, бензоле, ацетоне, лигроине, метиловом и этиловом спиртах. При стоянии из растворов выделяется осадок роданистой меди.

Найдено %: P 9,64; 9,81; S 9,88
$C_{10}H_{21}O_3PCuNS$. Вычислено %: P 9,40 S 9,72

Найдено: M 1047,8 (криоскопически)

Вычислено для $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuCNS]$: M 329,8

» $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuCNS]_2$: M 659,5

» $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3 \cdot CuCNS]_3$: M 989,4

6. Получение комплексного соединения фенилового эфира фосфористой кислоты с роданистой медью. К 2 г трифенилфосфита присыпано 0,8 г роданистой меди (1 моль на 1 моль эфира). Происходила очень медленная реакция с незначительным повышением температуры (с 20° температура поднялась до 26° в течение 7—10 мин.). Смесь нагревалась на водяной бане при 85—90° несколько минут. При охлаждении образовалась твердая серая масса, которая хорошо растворялась в эфире, бензоле и других растворителях; не растворима в воде. После испарения почти всего растворителя оставалась белая твердая масса с растянутой точкой плавления (50—56°). Продукт плавился в молочного цвета жидкость, которая после охлаждения уже не затвердевала. Получить продукт с резкой точкой плавления не удалось.

7. Получение $CH_2\begin{cases} CH_2-O \\ CH(CH_3)-O \end{cases}POCH_2C_6H_5 \cdot CuCNS$. К 0,8 г бензилового эфира α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты было присыпано 0,46 г CuCNS (1 моль на 1 моль эфира). Температура смеси поднялась до 50°. Образовалась белая густая масса. Для окончания реакции она нагревалась 10 мин. в нагретой до 80° глицериновой бане, затем обрабатывалась сухим бензолом. После испарения бензола в чашечке осталось твердое вещество. Последнее растворимо в эфире, спирте, ацетоне, диоксане, не растворимо в воде. Спиртовый раствор быстро мутнеет вследствие выпадения CuCNS; т. пл. 150—152° (продукт начинает «спекаться» несколько раньше).

Найдено %: P 8,40; S 10,28

$C_{12}H_{15}O_2PCuCNS$. Вычислено %: P 8,91; S 9,21

8. Получение комплексного соединения триметилфосфита с однохлористым золотом. Опыт 1. Действие метилового спирта на комплекс $AuCl \cdot PCl_3$. Неорганический комплекс однохлористого золота с треххлористым фосфором был получен 2-часовым нагреванием с обратным холодильником однохлористого золота с избытком треххлористого фосфора (по Шютценбергеру). После удаления избытка треххлористого фосфора в колбе оставались длинные иглы комплекса, чрезвычайно не устойчивые к влаге воздуха. Небольшое количество комплекса $AuCl \cdot PCl_3$ было растворено в избытке абсолютного метилового спирта. Реакция сопровождалась значительным разогреванием. При испарении метилового спирта выпали сероватые кристаллы, которые были затем перекристаллизованы из метилового спирта. Получены бесцветные иглы с т. пл. 101—102°. Выше точки плавления продукт темнеет и выделяет металлическое золото.

Опыт 2. Действие триметилфосфита на комплекс $AuCl \cdot PCl_3$. К 0,5 г $AuCl \cdot PCl_3$, растворенным в 4 мл сухого бензола, прилито 0,17 г триметилфосфита (1 моль на 1 моль комплекса). Избыток бензола и треххлористого фосфора удален в вакууме. При стоянии выпали кристаллы, которые, будучи промыты эфиром, плавились при 95—101°. Продукт очищался перекристаллизацией из метилового спирта. Получены иглы с т. пл. 101°. Смешанная проба плавления с продуктом, полученным в опыте 1, плавилась при 101—102°.

Опыт 3. Действие AuCl на триметилфосфит. 0,28 г триметилфосфита были растворены в 5 мл сухого эфира. К раствору присыпался маленькими порциями 1 моль AuCl. Вещества взаимодействовали

с сильным разогреванием и выделением небольшого количества коллоидного золота. После испарения эфира получены кристаллы с т. пл. 101°. Выход незначительный. Смешанная проба плавления с продуктом, полученным в опыте 1, депрессии не обнаруживала. Продукт хорошо растворяется в эфире, бензоле, спирте, не растворяется в воде. Молекулярный вес определялся криоскопическим путем в растворе бензола.

Найдено: M 348
$C_3H_9O_3PAuCl$. Вычислено: M 356,73

9. Получение комплексного соединения триизопропилфосфита с однохлористым золотом. Опыт 1. Действие изопропилового спирта на комплекс $AuCl \cdot PCl_3$.

Небольшое количество комплекса $AuCl \cdot PCl_3$ обрабатывалось безводным изопропиловым спиртом. Наблюдалось разогревание смеси. После удаления в вакууме избытка изопропилового спирта в колбочке остался жидкий продукт, который не удалось закристаллизовать.

Опыт 2. Действие AuCl на триизопропилфосфит. а) К 0,28 г (1 моль) изопропилового эфира фосфористой кислоты присыпалось в два приема 0,16 г (1 моль) однохлористого золота. При высыпании каждой порции соли температура смеси поднималась до 43—45°. Продукт реакции обрабатывался сухим эфиром, раствор отфильтровывался от небольшого остатка AuCl и оставлялся для кристаллизации. Однако после испарения эфира кристаллизации продукта не наблюдалось. Охлаждение в снегу также не дало положительных результатов.

б) Опыт проводился в растворе эфира. К 0,34 г триизопропилфосфита, растворенного в сухом эфире, присыпалось однохлористое золото (1 моль). Происходила реакция с разогреванием и шипением (в месте соприкосновения реагентов эфир закипал. Жидкость вначале окрашивалась в желтый цвет, затем снова становилась бесцветной. После фильтрования прозрачная жидкость была оставлена в эксикаторе над серной кислотой. При стоянии в течение ночи стенки колбочки покрылись золотым зеркалом.

10. Получение комплексного соединения трифенилфосфита с однохлористым золотом. К 1,2 г $AuCl \cdot PCl_3$ в бензольном растворе по каплям прибавлялся трифенилфосфит. Происходила реакция с разогреванием смеси. После испарения части бензола выпали крупные блестящие кристаллы (призмы) 0,8 г. Перекристаллизованный из эфира продукт плавился при 103° (при дальнейшем нагревании выделялось металлическое золото); растворим в эфире, бензоле, ацетоне и других растворителях, не растворяется в воде. При длительном хранении окрашивается в грязно розовый цвет.

Найдено %: Au 35,81; P 5,74
$C_{18}H_{15}O_3PAuCl$. Вычислено %: Au 36,33; P 5,71

Найдено: M 514,43 (криоскопически)
$C_{18}H_{15}O_3PAuCl$. Вычислено: M 542,48

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы комплексные соединения триизопропилфосфита с галоидными солями серебра и комплексные соединения триизопропилфосфита и бензилового эфира α-метилтриметиленгликольфосфористой кислоты с роданистой медью.

2. Определены молекулярные веса комплексных соединений некоторых полных эфиров фосфористой кислоты с галоидными солями меди и серебра методом криоскопии. Для соединений типа $P(OR)_3 \cdot AgX$, $P(OR)_3 \cdot CuX$, $P(OR)_3 \cdot CuCNS$ найдены значения, соответствующие утроенным молекулам.

3. Синтезированы комплексные соединения триизопропилфосфита и трифенилфосфита с однохлористым золотом. Определение молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле показало, что они существуют в мономерной форме.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Allison u. F. Mann, J. Chem. Soc. 2915 (1949).
2. P. Schützenberger, Bull. Soc. chim. 17, 482 (1872); 18, 101 (1872).
3. E. M. Pomey, Jahresber. 612 (1887).
4. M. Risler, Bull. Soc. chim. 18, 151 (1872).
5. M. L. Lindet, Ann. Chim. (6) 11, 190 (1887).
6. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, С.-П., 1905, стр. 82.
7. А. Е. Арбузов и А. В. Карташев, ЖРХО 45, 79 (1913).
8. А. А. Гринберг и А. Д. Троицкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 178 (1944); А. А. Гринберг, З. А. Разумова и А. Д. Троицкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 253 (1946).
9. F. Mann, D. Purdie u. A. Wells, J. Chem. Soc. 1506 (1936).
10. R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1257 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1952, № 5

А. Е. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Комплексные соединения третичных фосфинов с солями двухвалентной платины получены двух типов: простые комплексы, существующие в цис- и транс-формах (I) и (II), и мостиковые, которые теоретически могут существовать в трех изомерных формах, но для которых удалось до настоящего времени выделить лишь одну транс-форму (III) [1, 2]:

R$_3$P Cl R$_3$P Cl R$_3$P Cl Cl
Pt Pt Pt Pt
R$_3$P Cl Cl PR$_3$ Cl Cl PR$_3$
(I)-цис (II)-транс (III)

Изучение комплексных соединений двухвалентной платины было начато работами Шютценбергера [3], Помея [4] и Ризлера [5]. Физические свойства полученных комплексов авторами почти не описаны. Розенгейм [6] пытался выделить изомерные соединения $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$, однако ему удалось выделить лишь одно соединение, которому он произвольно приписал транс-конфигурацию. Для соединения $PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3 \cdot C_6H_5NH_2$ им было выделено два изомера с т. пл. 147 и 108°. Высокоплавкой форме он придал транс-строение, а низкоплавкой цис-строение. Розенгейм установил, что соединения $PtCl_2 \cdot PCl_3$ и $PtCl_2 \cdot P(OR)_3$ имеют удвоенную молекулу.

Значительно позднее комплексные соединения двухвалентной платины с фосфитами были подвергнуты изучению Гринбергом и Троицкой [7]. В противоположность всем предыдущим исследователям Гринберг и Троицкая получили комплексы с фосфитами не действием спиртов на $PtCl_2 \cdot PCl_3$ или $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$, а взаимодействием триэтилфосфита с хлорплатинитом калия в водном растворе. В результате этими авторами было получено соединение $[Pt\{P(OC_2H_5)_3\}_4]$ $[PtCl_4]$ и небольшое количество вещества $[Pt \cdot \{P(OC_2H_5)_2OH\}_2\{P(OC_2H_5)_2O\}_2]$. Первое соединение при нагревании в хлороформе распадалось с образованием двух изомеров с т. пл. 58—59° и 52—52,5°:

$$\begin{bmatrix} P(OC_2H_5)_3 & & P(OC_2H_5)_3 \\ & Pt & \\ P(OC_2H_5)_3 & & P(OC_2H_5)_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Cl & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{bmatrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{транс}}{\begin{bmatrix} P(OC_2H_5)_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & P(OC_2H_5)_3 \end{bmatrix}} \text{ и } \underset{\text{цис}}{\begin{bmatrix} P(OC_2H_5)_3 & & Cl \\ & Pt & \\ P(OC_2H_5)_3 & & Cl \end{bmatrix}}$$

На основании изучения реакции транс-изомеров с этилендиамином и аммиаком, приведшей для изомера с т. пл. 58—59° к получению продуктов

$$\left[\begin{matrix} P(OC_2H_5)_3 & & NH-CH_2 \\ & Pt & \\ P(OC_2H_5)_3 & & NH-CH_2 \end{matrix}\right] PtCl_4 \quad и \quad [Pt\{P(OC_2H_5)_3\}_2(NH_3)_2]Cl_2,$$

Гринберг и Троицкая придали ему цис-конфигурацию. При действии на изомер с т. пл. 58—59° тиомочевины вместо ожидаемого вхождения 4 мол. тиомочевины они получили соединение, которому придали следующее строение:

$$[Pt\{P(OC_2H_5)_2OH\}_2\{CS(NH_2)_2\}_2]Cl_2.$$

Обменной реакцией комплекса $[Pt\{P(OC_2H_5)_3\}_2Cl_2]$ с иодистым калием Гринберг и Троицкая получили соответствующий иодид $[Pt\{P(OC_2H_5)_3\}_2J_2]$ с т. пл. 85—86°. Этот же иодид был получен ими при взаимодействии иодплатинита калия с триэтилфосфитом. Соединению с т. пл. 85—86° авторы придали цис-конфигурацию. При проведении последней реакции на холоду ими была выделена неустойчивая форма с т. пл. 39—49°, которой придали транс-строение.

В настоящем сообщении приводятся данные по получению комплексов фосфористых эфиров с двухлористой платиной, непосредственным действием двухлористой платины на фосфиты и некоторым превращениям получаемых соединений. Мы повторили опыты Шютценбергера и получили его методом комплексы $PtCl_2 \cdot PCl_3$ (т. пл. 170—173°) и $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$ (т. пл. ~ 160°). При действии метилового и этилового спиртов на них были получены комплексы $PtCl_2 \cdot 2P(OCH_3)_3$ и $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ Шютценбергера и определены их точки плавления (см. таблицу). При непосредственном действии двухлористой платины на триметилфосфит и триэтилфосфит были получены комплексы $PtCl_2 \cdot 2P(OR)_3$ (где R = CH_3 и C_2H_5), идентичные соответствующим соединениям Шютценбергера.

Точка плавления комплекса $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$, полученного нами из $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$, действием $PtCl_2$ на триэтилфосфит, совпадает с точкой плавления соединения $[Pt\{P(OC_2H_5)_3\}_2Cl_2]$, полученного Гринбергом и Троицкой из $K_2[PtCl_4]$ и $P(OC_2H_5)_3$. В таблице приведены константы других соединений типа $(PtCl_2 \cdot 2P(OR)_3]$, полученных нами, непосредственно действием $PtCl_2$ на фосфиты. Комплексы № 7 и № 8 с изопропилфосфитом и трифенилфосфитом в литературе не описаны.

Молекулярный вес комплекса с изопропиловым эфиром фосфористой кислоты, определенный криоскопически, и с трифенилфосфитом, определенным по Расту в камфоре, отвечал мономерной форме.

$PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$. Найдено *M* 644; вычислено *M* 682,4
$PtCl_2 \cdot 2P(OC_6H_5)_3$. Найдено *M* 868,1; вычислено *M* 886,3

Оба продукта представляют собой бесцветные кристаллы, растворимые во многих органических растворителях, прочные при хранении.

При взаимодействии $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ и $PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$ с иодистым калием в водно-спиртовом растворе происходит обменная реакция с образованием соответствующих иодидов $[PtJ_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3]$ с т. пл. 85—86° и $[PtJ_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3]$ с т. пл. 137°. Комплекс $[PtJ_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3]$ оказался идентичным с комплексом Гринберга и Троицкой, полученным из K_2PtJ_4 и $P(OC_2H_5)_3$ (смешанная точка плавления 85°). Несколько неожиданные результаты были получены при действии на $PtCl_2 \cdot 2P(OR)_3$ (R = CH_3, C_2H_5 и C_3H_7-изо) тиомочевины в условиях, указанных Гринбергом и Троицкой. При исследовании продуктов взаимодействия тиомочевины

Таблица

№ по пор.	Формула		Т. пл. в °С наши данные	данные Шютценбергера	данные Гринберга и Троицкой
1	$PtCl_2 \cdot PCl_3$	(желтые кристаллы)	170—173 с разложением	170	—
2	$PtCl_2 \cdot 2PCl_3$	(бесцветн. кристаллы)	~160	~160	—
3	$PtCl_2 \cdot P(OCH_3)_3$	(оранжев. кристаллы)	131—132	—	—
4	$PtCl_2 \cdot 2P(OCH_3)_3$	(бесцветн. кристаллы)	137—138	—	—
5	$PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$	(оранжево-желтые)	83	80—83	—
6	$PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$	(бесцветн. кристаллы)	59—60	—	59—60
7	$PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$	(бесцветн. кристаллы)	132—133	—	—
8	$PtCl_2 \cdot 2P(OC_6H_5)_3$	(бесцветн. кристаллы)	190—191 (с разложением)	—	—

с указанными комплексами нами были получены результаты, отличные от описанных указанными авторами для комплекса с этиловым радикалом. Данные анализа, полученные нами для трех продуктов для Pt и P, ближе всего подходят к следующей формуле:

$$\begin{bmatrix} (RO)_2\,POH & & CS\,(NH_2)_2 \\ & \cdot Pt & \\ CS\,(NH_2)_2 & & CS\,(NH_2)_2 \end{bmatrix} Cl_2,$$

где $R{=}CH_3$, C_2H_5, C_3H_7-изо. Полученные продукты представляют кристаллические вещества с т. пл. 150—153° ($R{=}CH_3$); с разложением; т. пл. 185° ($R{=}C_2H_5$) и т. пл. 185—187° ($R{=}C_3H_7$-изо).

Для соединения с этиловым радикалом Гринберг и Троицкая дают температуру разложения 184° и следующие цифры анализа:

Найдено %: Pt 28,31; 28,68; S 9,42
$[Pt\{P(OC_2H_5)_2OH\}_2\{CS(NH_2)_2\}_2]Cl_2$. Вычислено %: Pt 28,10; S 9,23

Нами получены следующие данные:

Найдено %: Pt 30,78; 30,98; P 4,44; 4,52; S 14,68; 14,59
$]Pt\{P(OC_2H_5)_2OH\}\{CS(NH_2)_2\}_3]Cl_2$. Вычислено %: Pt 30,87; P 4,90; S 15,21

Для метильного и изопропильного радикалов цифры анализа, найденные нами, также подходят под соединение с тремя молекулами тиомочевины. Такое замещение трех компонентов внутренней сферы на молекулы тиомочевины необычно [8], и интересный вопрос о природе продуктов действия тиомочевины на комплексы $[PtCl_2 \cdot 2P(OR)_3]$ требует дальнейшего изучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение комплексного соединения двухлористой платины с треххлористым фосфором. Смесь 3,6 г платиновой черни и 3,85 г пятихлористого фосфора запаивалась в стеклянную трубку и нагревалась в песчаной бане при 230° в течение 2 час. Продукт реакции извлекался сухим бензо-

лом. После испарения большей части растворителя в токе сухой углекислоты выпали оранжевые иглы комплекса $PtCl_2 \cdot PCl_3$ (I) с т. пл. 170—173° (с разложением). Вещество очень гигроскопично и на воздухе сильно дымит. Анализ продукта производился прокаливанием навески с содой.

Найдено %: P 7,82; Cl 43,74
$PtCl_2 \cdot PCl_3$. Вычислено %: P 7,68; Cl 43,93

2. Получение комплексного соединения $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$. Соединение $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$ (II) получалось из предыдущего действием избытка треххлористого фосфора. По окончании реакции треххлористый фосфор удалялся в вакууме в токе сухой углекислоты. Кристаллический серовато-желтый остаток перекристаллизовывался из небольшого количества бензола. Температура плавления ~ 160°. Подобно первому соединению продукт не устойчив на воздухе.

3. Получение $PtCl_2 \cdot P(OCH_3)_3$. К 1,92 г продукта (I) прилито 4 мл безводного метилового спирта. Реакция сопровождалась разогреванием смеси и выделением хлороводорода. Избыток спирта и хлороводород удалены в вакууме в атмосфере углекислого газа. Остаток перекристаллизован из сухого бензола. Получены оранжево-желтые криталлы, плавящиеся при 131—132° в темную жидкость с разложением. Выход 1,21 г. Продукт растворяется в эфире, бензоле, метиловом и этиловом спиртах; не растворим в воде. Устойчив на воздухе. Анализ продукта производился следующим образом: навеска вещества нагревалась с 30 каплями концентрированной азотной кислоты в запаянной трубке при 200—250° в течение 5,5 час. По окончании окисления содержимое трубки выливалось в фарфоровую чашку и выпаривалось на водяной бане досуха. Для полного удаления азотной кислоты к остатку несколько раз прибавлялась концентрированная соляная кислота. Остаток растворялся в 100 мл воды, к раствору прибавлялось по 0,3 мл концентрированной серной и соляной кислоты, после чего в горячий раствор пропускался ток сероводорода; черный осадок PtS_2 отфильтровывался и прокаливался во взвешенном фарфоровом тигле до чистой платины. В фильтрате после отделения сернистой платины определялся фосфор: прозрачный бесцветный раствор разбавлялся до 400 мл водой, к нему прибавлялось по 10 мл концентрированной серной и азотной кислот и 50 мл 50%-ного раствора NH_4NO_3. Раствор нагревался на кипящей водяной бане и фосфор осаждался молибденовокислым аммонием.

Найдено %: Pt 51,07; P 8,31
$C_3H_9O_3PCl_2Pt$. Вычислено %: Pt 50,03; P 7,94

4. Получение $PtCl_2 \cdot 2P(OCH_3)_3$. Соединение получалось аналогично предыдущему. 1,44 г неорганического комплекса (II) обрабатывались сухим метиловым спиртом. После удаления избытка спирта в вакууме выпали кристаллы, загрязненные сероватым налетом. Продукт реакции очищался перекристаллизацией из метилового спирта. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 137—138°. Выход 0,9 г. Анализ производился окислением вещества концентрированной азотной кислотой в запаянной трубке; платина осаждалась сероводородом, фосфор-молибденовокислым аммонием.

Найдено %: Pt 38,31; P 12,43
$C_6H_{18}O_6P_2Cl_2Pt$: Вычислено %: Pt 37,96; P 12,05

Продукт $PtCl_2 \cdot 2P(OCH_3)_3$ был получен также при непосредственном действии двухлористой платины на триметилфосфит. В раствор 0,62 г триметилфосфита в 4 мл сухого бензола прибавлялась маленькими пор-

циями полухлористая платина (1,33 г на 1 моль). Температура смеси поднималась при этом до 42—43°. Получено 0,25 г кристаллов с т. пл. 137° (из метилового спирта) и продукт с т. пл. 171—172°, не содержащий галоида (бесцветные кристаллы). Установить строение последнего не удалось (данные анализа: Pt 32,67; P 16,90).

5. **Получение $PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$.** Продукт получался аналогично соединению триметилфосфита действием сухого этилового спирта на неорганический комплекс (I). В отличие от метильного производного соединение триэтилфосфита с двухлористой платиной гораздо труднее кристаллизуется и представляет собой оранжево-красные кристаллы, сохраняющиеся при обыкновенной температуре в течение длительного времени без заметного изменения, т. пл. 83°. При нагревании до 180° разлагаются и превращаются в темнокоричневую жидкость.

6. **Получение $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$.** Неорганический комплекс (II) обрабатывался безводным этиловым спиртом. Хлороводород и большая часть спирта удалены в вакууме. Получен продукт в виде густой жидкости. После стояния в эксикаторе над серной кислотой в течение нескольких дней при потирании стеклянной палочкой жидкость закристаллизовалась в сероватую массу. Продукт перекристаллизован из водного спирта. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 59—60° (удобно производить перекристаллизацию следующим образом: продукт растворить в возможно малом количестве спирта, а затем прилить около $^1/_3$ объема воды и смесь охладить в снегу). Соединение с т. пл. 59° было также получено при непосредственном действии $PtCl_2$ на $P(OC_2H_5)_3$.

7. **Получение $PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$.** Комплексное соединение триизопропилфосфита с двухлористой платиной получалось непосредственным действием платиновой соли на фосфористый эфир.

Опыт 1. К 0,47 г изопропилфосфита частями присыпалась двухлористая платина, 0,6 г (1 моль соли на 1 моль эфира). Растворение соли сопровождалось повышением температуры смеси до 50°. Продукт реакции затем растворялся в 5 мл абсолютного метилового спирта и отделялся от не вошедшей в реакцию $PtCl_2$ (0,23 г). При стоянии выпали кристаллы, слегка окрашенные в грязно розовый цвет. После повторной кристаллизации из метилового спирта с животным углем получено бесцветное вещество с т. пл. 132—133°, растворимое в бензоле, эфире, метиловом и этиловом спиртах; очень плохо в воде. Анализ на содержание Pt (окисление концентрированной азотной кислотой и осаждение сероводородом) дал результат, соответствующий формуле $PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$.

Найдено %: Pt 28,56; P 9,25
$C_{18}H_{42}O_6P_2PtCl_2$. Вычислено %: Pt 28,60; P 9,08

Опыт 2. К 1,04 г изопроилфосфита, разбавленного небольшим количеством сухого бензола, прибавлялось порциями 0,67 г (1 моль соли на 2 моля эфира) двухлористой платины. Внесение каждой порции сопровождалось выделением тепла до 50° и несколько выше. Из метилового спирта получен кристаллический продукт с т. пл. 132—133°. Молекулярный вес определен криоскопическим методом в бензоле.

Найдено: *M* 644
$C_{18}H_{42}O_6P_2PtCl_2$. Вычислено: *M* 682,47

8. **Получение $PtCl_2 \cdot 2P(OC_6H_5)_3$.** К 0,6 г (2 моля) свежеперегнанного фенилового эфира фосфористой кислоты, растворенного в 2 мл сухого бензола, присыпано 0,24 г (1 моль) двухлористой платины. Смесь осторожно нагревалась почти до полного растворения соли. При охлаждении из бензольного раствора выпали блестящие мелкие кристаллы, которые плавились при 186—189° с разложением. После перекристаллизации из бензола получены хорошо образованные бесцветные призмы с т. пл.

190—191° (с разложением). Выход 0,28 г. Продукт хорошо растворим в ацетоне, горячем спирте, горячем бензоле и диоксане; плохо в эфире; не растворим в воде.

Найдено %: Pt 21,74
$C_{18}H_{30}O_6P_2PtCl_2$. Вычислено %: Pt 22,02

Отдельным опытом было найдено, что продукт такого же состава образуется при смешивании 1 моля $PtCl_2$ с 1 мол. фенилового эфира фосфористой кислоты. Молекулярный вес продукта определялся по Расту.

Найдено: *M* 868,17
$C_{36}H_{30}O_6P_2PtCl_2$. Вычислено: *M* 886,39

Попытки определить молекулярный вес криоскопическим методом в растворах бензола или диоксана не удавались ввиду резкого уменьшения растворимости продукта при охлаждении (во время определения вещество выкристаллизовывалось из раствора).

9. Взаимодействие $PtCl_2 \cdot 2P(OCH_3)_3$ с иодистым калием. 0,5 г продукта $PtCl_2 \cdot 2P(OCH_3)_3$ было растворено в 4 мл метилового спирта при нагревании. В нагретый раствор по каплям прибавлялся иодистый калий 0,17 г, растворенный в 1 мл воды. Каждая капля сопровождалась выпадением желтого осадка. Получено 0,6 г продукта, который после перекристаллизации из спирта плавился с разложением при 145—147°. Продукт представлял собой светложелтые кристаллы; растворим в горячем спирте, ацетоне, бензоле, хуже в эфире; не растворим в воде.

Найдено %: Pt 27,88, P 8,90
$C_6H_{18}O_6PtJ_2$. Вычислено %: Pt 28,00; P 8,89

10. Взаимодействие $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ с иодистым калием. 0,3 г продукта с т. пл. 59—60°. растворялось в 3 мл этилового спирта. К спиртному раствору прибавлялся водный раствор иодистого калия, 0,26 г; тотчас выпадал желтый осадок. Осадок был отфильтрован и перекристаллизован из спирта (подобно комплексному соединению триметилфосфита с PtJ_2; полученное соединение значительно лучше растворимо в горячем спирте, чем в холодном). Выход 0,3 г; т. пл. 85—86°. Плавится в желтую жидкость. Смешанная проба плавления продукта с продуктом, полученным Троицкой [9], плавилась при 85°. Вещество хорошо растворяется в бензоле, ацетоне, эфире; не растворяется в воде.

Найдено %: Pt 24,58; P 7,84
$C_{12}H_{30}O_6P_2PtJ_2$, Вычислено %: Pt 24,96; P 7,93

11. Взаимодействие $PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$ с иодистым калием. 0,1 г $PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$ растворялись в 3 мл абсолютного метилового спирта; к нему прибавлялся по каплям раствор 0,09 г иодистого калия в 7 мл воды. Первые капли вызывали окрашивание раствора в желтый цвет, следующие — появление желтых кристаллов. После того как весь раствор иодистого калия был прилит, желтый продукт отфильтровывался и перекристаллизовывался из метилового спирта. Получено 0,1 г вещества с т. пл. 137°. По своим свойствам продукт напоминал аналогичное соединение с триэтилфосфитом.

Найдено %: Pt 22,80; P 7,07
$C_{18}H_{42}O_6P_2PtJ_2$. Вычислено %: Pt 22,56; P 7,00

12. Взаимодействие $PtCl_2 \cdot 2P(OCH_3)_3$ с тиомочевиной. В реакцию взято 0,55 г комплекса и 0,65 г тиомочевины. Смесь растворена в 3 мл воды. После прибавления к раствору концентрированной соляной кислоты

вскоре выпал бесцветный кристаллический осадок. Последний был отфильтрован (0,11 г). Температура плавления не резкая, 105—120° (с разложением). Спустя некоторое время была отделена 2-я фракция кристаллов, слегка желтоватого цвета, которая перекристаллизовывалась из соляной кислоты и имела т. пл. 150—153° (с разложением в желтую жидкость); выход 0,15 г.*

Найдено %: Pt 32,46; P 4,79
$C_5H_{19}O_3P\,PtCl_2S_3N_6$. Вычислено %: Pt 32,29; P 5,12

13. Взаимодействие $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ с тиомочевиной. 0,9 г $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ и 2,7 г тиомочевины растворяли в 10 мл воды. В раствор прилита концентрированная соляная кислота. Спустя 15—20 мин. из раствора начали выпадать игольчатые бесцветные кристаллы. Отфильтровано 0,6 г. Вещество дважды переосаждалось эфиром из раствора в метиловом спирте, т. пл. ~185° с сильным разложением. При плавлении продукт окрашивается в ярконселтый цвет. Вещество не растворимо в эфире, бензоле, ацетоне, растворяется в метиловом спирте, плохо в воде.

Найдено %: Pt 30,78; 30,98; P 4,44; 4,52; S 14,68; 14,59

$$\left[\begin{matrix} P(OC_2H_5)_3 & & CS(NH_2)_2 \\ & Pt & \\ CS(NH_2)_2 & & CS(NH_2)_2 \end{matrix}\right] Cl_2.$$ Вычислено %: Pt 29,55; P 4,69; S 14,54

$$\left[\begin{matrix} P(OC_2H_5)_2OH & & CS(NH_2)_2 \\ & Pt & \\ CS(NH_2)_2 & & CS(NH_2)_2 \end{matrix}\right] Cl_2.$$ Вычислено %: Pt 30,87; P 4,90; S 15,26

14. Взаимодействие $PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$ с тиомочевиной. 0,17 г продукта с т. пл. 132—133° и 0,3 г тиомочевины растворялись в 5 мл воды. К полученному бесцветному раствору было прибавлено 10 капель концентрированной соляной кислоты. При взбалтывании раствора вскоре начал появляться белый кристаллический осадок (0,14 г). По внешнему виду и другим свойствам (растворимости, отношению к нагреванию) продукт напоминал соответствующее соединение с этильным радикалом. При нагревании до 185—187° плавился в желтую жидкость с сильным вспениванием.

Найдено %: Pt 28,42; 28,23; P 4,49; 4,83
$C_{12}H_{33}O_3P\,PtS_3N_6Cl_2$. Вычислено %: Pt 27,78; P 4,41
$C_9H_{27}O_3P\,PtS_3N_6Cl_2$. Вычислено %: Pt 29,55; P 4,69

ВЫВОДЫ

1. Действием двухлористой платины на триалкилфосфиты были получены комплексные соединения общего вида $PtCl_2 \cdot 2P(OR)_3$, где $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7-изо и C_6H_5; и изучены некоторые их свойства. Комплексные соединения с метильным и этильным радикалами оказались идентичными комплексам, полученным действием метилового, соответственно этилового спирта на $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$.

2. Обменной реакцией с иодистым калием из $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ и $PtCl_2 \cdot 2P(OC_3H_7\text{-изо})_3$ получены соответствующие иодиды.

3. При действии тиомочевины на комплексы $PtCl_2 \cdot 2P(OR)_3$ (где $R = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7-изо) были получены кристаллические соединения по анализу, отвечающие составу:

---

* Малый выход продукта объясняется хорошей растворимостью его в воде.

$$\left[\begin{matrix} (RO)_2POH & & CS(NH_2)_2 \\ & Pt & \\ CS(NH_2)_2 & & CS(NH_2)_2 \end{matrix}\right]Cl_2,$$

где $R = CH_3$; C_2H_5 и C_3H_7-изо.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 809 (1952).
2. K. A. Jensen, Z. anorg. Chem. 229, 250 (1936); J. Chatt, J. Chem. Soc., 2301 (1950); ib. 652 (1952).
3. P. Schützenberger, Bull. Soc. chim. 17, 482 (1872); 18, 101, 144 (1872).
4. E. M. Pomey, Bull. Soc. chim. 35, 420 (1881).
5. M. Risler, Bull. Soc. chim. 18, 151 (1872).
6. A. Rosenheim u. W. Loewenstamm, Z. anorg. Chem. 37, 394 (1903); A. Rosenheim u. W. Lewy, Z. anorg. Chem. 43, 41 (1905).
7. А. А. Гринберг и А. Д. Троицкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 178 (1944)
8. Н. С. Курнаков, ЖРФХО. 25, 565 (1893); А. А. Гринберг и З. А. Разумова, ЖОХ 18, 282 (1948).
9. А. Д. Троицкая, Диссертация, Казань, 1944.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Е. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С СОЛЯМИ РТУТИ *

Третичные фосфины образуют с галоидными солями двухвалентной ртути ряд комплексных соединений [1]. Описаны следующие типы комплексов третичных фосфинов с двугалоидными солями ртути [2]:

А) $[(R_3P)_2 \cdot HgX_2]$. Этот тип получен для триарилфосфинов и не получен для триалкилфосфинов.

Б) $[(R_3P)_2 \cdot (HgX_2)_2]$. В литературе многие соединения этого типа описаны, как $R_3P \cdot HgX_2$. Эванс, Манн, Пейзер и Пурди [2] показали, что молекула их удвоена, имеет «мостиковое» строение и, вероятно, тетраэдрическую структуру с четырьмя группами, тетраэдрически расположенными около атомов ртути в транс-положении:

```
  X        X        PR3
   ↘     /   ↘    ↙
     Hg          Hg
   ↗     ↖   /    ↘
R3P        X         X
```

Для $[\{(C_2H_5)_3P]_2 (HgJ_2)]$ были получены бесцветные кристаллы, для пропильного гомолога — бесцветные и желтые кристаллы, а для бутильного и амильного производного только желтая форма: Другими типами ртутных комплексов являются:

В) $[(R_3P)_2 (HgX_2)_3]$.

Г) $[(R_3P)_2 (HgX_2)_4]$.

Д) $[(R_3P)_3 (HgX_2)_2]$.

Для полных эфиров фосфористой кислоты данных о комплексных соединениях с галоидными солями ртути в литературе нами не найдено, что побудило нас получить подобного рода комплексные соединения с целью сопоставления их с комплексными соединениями фосфинов. Нами было исследовано действие сулемы, бромной и иодной ртути на метиловый, этиловый, н.пропиловый, изопропиловый и фениловый эфиры фосфористой кислоты. В результате исследований было найдено, что сулема, бромная ртуть и иодная ртуть реагируют с указанными эфирами с повышением температуры; менее энергично реагирует фениловый эфир фосфористой кислоты.

При внесении ртутной соли в фосфористый эфир в эквимолекулярных соотношениях или в отношении 1 моль ртутной соли на 2 моля эфира нами были получены продукты, соответствующие соединению 1 моля эфира на 1 моль ртутной соли. Соединения с н.пропиловым эфиром и фениловым эфиром были получены в виде густых сиропов. Определение молекулярных весов криоскопическим методом в бензольном растворе дало величины, отвечающие удвоенной молекуле. Таким образом, полученные нами ртутные комплексные соединения соответствуют типу (Б) комплексов с фосфинами. Физические свойства полученных соединений представлены ниже в таблице.

Таблица

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С	Мол. вес: найден	Мол. вес: вычислен для удвоен. формулы
1	$[HgBr_2 \cdot P(OCH_3)_3]_2$, бесцв. кристал.	107—109	—	—
2	$[HgCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$, бесцв. кристал.	73—75 с разложением	812,9	875,28
3	$[HgBr_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$, бесцв. кристал.	67—73 с разложением	—	—
4	$[HgCl_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3]_2$, бесцв. кристал.	117—118 с разложением	895	959,3
5	$[HgBr_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3]_2$, бесцв. кристал.	128—130 с разложением	1031,2	1137,1
6	$[HgJ_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3]_2$, желт. кристал.	~120 с разложением	—	—
7	$HgCl_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-н.})_3$	Густые жидкости		
8	$HgBr_2 \cdot P(OC_3H_7)\text{-н.})_3$			
9	$HgCl_2 \cdot (OC_6H_5)_3$	Густые жидкости		
10	$HgBr_2 \cdot P(OC_6H_5)_3$			

Все соединения, помещенные в таблице, являются мало прочными соединениями; при стоянии на воздухе они быстро разлагаются. Более прочными являются хлористые соединения, наименее прочными—иодистые. Все полученные кристаллические соединения представляют бесцветные вещества, за исключением $[P(OC_3H_7\text{-изо})_3\ HgJ_2]_2$, кристаллы которого желтого цвета. При получении комплекса $[(C_2H_5O)_3P \cdot HgCl_2]_2$ и $[(CH_3O)_3P \cdot HgCl_2]_2$ были выделены в очень небольших количествах кристаллические продукты с т. пл. 93—96° и 114°, которые по содержанию фосфора отвечали составу $(C_2H_5O)_3P \cdot 2HgCl_2$ и $(CH_3O)_3P \cdot 2HgCl_2$. Вероятно, соединение с т. пл. 93—96° и соединение с т. пл. 114° отвечают типу (Г) $[(R_3\ P)_2(HgX_2)_4]$ комплексов с фосфинами, однако ввиду малых количеств они ближе не исследовались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие $HgCl_2$ с триметилфосфитом

1,87 г сулемы частями вносились в 0,85 г триметилфосфита (1 моль на 1 моль фосфита). Растворение соли сопровождалось разогреванием. Сулема растворилась не целиком. Продукт реакции обрабатывался 5 мл сухого эфира (при этом количество осадка увеличилось). При испарении эфира выпало небольшое количество кристаллов с т. пл. 78—84° (с разложением). Кристаллы очень быстро изменились, оставив маслянистое пятно на фильтровальной бумаге. Продукт не анализировался ввиду незначительных количеств его. Осадок, оставшийся после обработки продукта реакции эфиром, экстрагировался бензолом. Получено небольшое количество бесцветных кристаллов, плавящихся с сильным разложением при

114°. По данным анализа на фосфор вещество является продуктом соединения 2 мол. сулемы с 1 мол. триметилфосфита.

Найдено %: P 4,20
$C_3H_9O_3PHg_2Cl_4$. Вычислено %: P 4,64

При стоянии в эксикаторе в течение 4 дней продукт разложился; при нагревании до 240° не плавился, а постепенно спекался.

2. Взаимодействие $HgBr_2$ с триметилфосфитом

К 0,88 г триметилфосфита было присыпано частями 2,5 г бромной ртути. Реакция происходила с разогреванием до 53—55°. Часть соли оставалась не растворенной в триметилфосфите. Реакционная смесь обрабатывалась смесью бензола и эфира. Получено 0,98 г бесцветных кристаллов в виде призм; т. пл. 107—109° (с разложением).

Найдено %: P 6,52
$C_3H_9O_3PHgBr_2$. Вычислено %: P 6,40

Молекулярный вес продукта определить не удалось ни в растворе бензола, ни в растворе диоксана, так как продукт очень плохо растворим и при охлаждении выкристаллизовывался.

3. Получение $HgCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$

К 1,5 г триэтилфосфита в 3 приема присыпалось 2,44 г сулемы (1 моль на 1 моль эфира). После прибавления каждой порции температура смеси поднималась до 50—53°. При потирании стеклянной палочкой реакционная масса вскоре затвердела. Продукты реакции извлекались смесью эфира и бензола. При охлаждении растворителя выпали крупные иглы. Температура плавления после двухкратной кристаллизации 73—75°. Выход 1,23 г. Та часть продуктов реакции, которая не растворилась в смеси эфира и бензола, обрабатывалась горячим бензолом. При охлаждении бензола получено небольшое количество кристаллов, плавящихся при 93—96° с разложением.

Анализ продуктов с т. пл. 73—75°

Найдено %: P 7,27; 7,00
$HgCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$. Вычислено %: P 7,08

Определение молекулярного веса

Найдено *M* 812,9 (криоскопическим
$HgCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$. Вычислено: *M* 437,64 методом в растворе
$[HgCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$. Вычислено: *M* 875,28 бензола)

Анализ продуктов с т. пл. 93—96°

Найдено %: P 4,43; 4,41
$P(OC_2H_5)_2 \cdot HgCl_2 \cdot HgCl_2$. Вычислено %: P 4,38

Молекулярный вес вследствие небольших количество вещества не определялся.

4. Получение $HgBr_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$

Соединение двубромистой ртути с триэтилфосфитом получалось, аналогично предыдущему продукту, из 1,8 г $HgBr_2$ и 0,8 г эфира. Реакция сопровождалась также разогреванием. Полученный твердый продукт

обрабатывался сухим эфиром. Выделены блестящие кристаллы, которые при стоянии на воздухе очень быстро тускнели, а на фильтровольной бумаге оставляли маслянистое пятно. Продукт плавился не резко при 69—73° (из бензола и гептана).

Найдено %: P 5,80; 5,99
$HgBr_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$. Вычислено %: P 5,89

5. Взаимодействие $HgCl_2$ с изопропилфосфитом

Опыт 1. В реакцию взято на 1 моль эфира 1 моль сулемы. К 1 г изопропилового эфира фосфористой кислоты осторожно небольшими частями прибавлялась сулема (1,4 г). Последняя растворялась в эфире с повышением температуры до 42—44°. Образовалась твердая масса светлосерого цвета. Продукт реакции был извлечен бензолом и осажден из бензола лигроином. После перекристаллизации из метилового спирта имел т. пл. 117—118° (с разложением) и представлял собой бесцветные призмы, растворимые в органических растворителях, не растворимые в воде. Продукт плавился в бесцветную жидкость, кторая сильно пенилась и окрашивалась в молочный цвет.

Найдено %: Hg 40,78; P 6,52; 6,56; Cl 15,07
$HgCl_2 \cdot P(OC_3H_7)_3$. Вычислено %: Hg 41,18; P 6,46; Cl 14,79

Найдено: *M* 895 (криоскопическим методом в растворе бензола)
$HgCl_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3$ Вычислено: *M* 479,68
$[HgCl_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3]_2$. Вычислено: *M* 959,36

Опыт 2. В реакцию взяты 2 моля эфира и 1 моль сулемы. После аналогичной обработки выделен продукт с т. пл. 117—118°.

6. Взаимодействие $HgBr_2$ с изопропилфосфитом

В 1,5 г изопропилового эфира фосфористой кислоты частями вносилось 1,4 г $HgBr_2$. Температура смеси каждый раз поднималась до 52—55°. При охлаждении реакционная масса затвердела. Продукт реакции многократно перекристаллизовывался из смеси бензола и гептана. Получено 0,85 г вещества с т. пл. 128—130° (с разложением); бесцветные, хорошо образованные призмы. По внешнему виду вещество напоминает хлористое соединение, но менее прочно, чем комплексное соединение $P(OC_3H_7\text{-изо})_3$ с сулемой. При стоянии на воздухе быстро разлагается [соединение $HgBr_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3$ не удается перекристаллизовать из метилового спирта], значительно лучше хлористого соединения растворимо в эфире.

Найдено %: P 5,30
$HgBr_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3$. Вычислено %: P 5,44

Найдено: *M* 1031,2 (криоскопическим методом в растворе бензола)
$[HgBr_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3]$. Вычислено: *M* 568,59
$[HgBr_2 \cdot P(OC_3H_7\text{-изо})_3]_2$. Вычислено: *M* 1137,1

Продукт с т. пл. 128—130° был получен также при смешивании 1 моля $HgBr_2$ с 2 мол. изопропилфосфита.

7. Взаимодействие HgJ_2 с $P(OC_3H_7\text{-изо})_3$

К 0,4 г изопропилового эфира фосфористой кислоты постепенно прибавлялась иодная ртуть — 0,9 г (1 моль на 1 моль эфира). Красная HgJ_2

растворялась в эфире с разогреванием (до 40°) и образованием бесцветного раствора, который при помешивании стеклянной палочкой вскоре закристаллизовывался в желтоватую массу кристаллов. Продукт реакции растворялся в бензоле и отфильтровывался от небольшого количества не вошедшей в реакцию соли. При быстром испарении бензола и добавлении н.гептана выпадали лимонно-желтые иглы. При нагревании до 120° продукт разлагался с выделением бурого осадка. При стоянии на воздухе, спустя полчаса после синтеза, кристаллы из лимонно-желтых становились оранжевыми. Молекулярный вес вещества не определялся вследствие непрочности соединения.

Найдено %: P 4,40
$HgJ_2 \cdot P(OC_3H_7$-изо$)_3$. Вычислено %: P 4,67

Фениловый эфир фосфористой кислоты очень слабо реагирует с $HgCl_2$ и $HgBr_2$. После обработки растворителями кристаллических соединений выделить не удалось.

н.Пропиловый эфир фосфористой кислоты с $HgCl_2$ и $HgBr_2$ реагировал энергично, но продукты реакции не кристаллизовались, а оставались в виде густого сиропа.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что галоидные соли двухвалентной ртути реагируют с полными эфирами фосфористой кислоты и образуют комплексные соединения. В кристаллическом виде выделены следующие соединения:

$[HgBr_2 \cdot P(OCH_3)_3]_2$; $[HgCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$.
$[HgBr_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$; $[HgCl_2 \cdot P(OC_3H_7$-изо$)_3]_2$.
$[HgBr_2 \cdot P(OC_3H_7$-изо$)_3]_2$; $[HgJ_2 \cdot P(OC_3H_7$-изо$)_3]_2$.

2. Определение молекулярного веса полученных соединений криоскопически в бензоле показало, что молекулы их находятся в димерной форме.

3. Полученные комплексные соединения галоидных солей двухвалентной ртути с триалкилфосфитами $[(RO)_3P \cdot HgX_2]_2$ являются аналогами соответствующих комплексов с фосфинами $[R_3P \cdot HgX_2]_2$ и принадлежат к мостиковому типу.

Научно-исследовательский институт химии
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 818 (1952).
2. R. C. Evans, F. G. Mann, H. S. Peiser и D. Purdie, J. Chem. Soc. 1209 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Е. АРБУЗОВ и М. Ш. БАСТАНОВА

К ТАУТОМЕРИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОСТИРИЛА

Установление явлений таутомерии в производных карбостирила имеет такую же давность, как и установление явлений таутомерии ацетоуксусного эфира, изатина, и считается классическим и хорошо изученным примером явлений таутометрии. Однако имеющийся литературный материал показывает, что вопрос о таутомерии карбостирила и его производных изучен не в достаточной степени [1, 3, 4]. Строение карбостирила, так же как и строение изатина, не может считаться строго установленным.

В предыдущем нашем сообщении [2] были освещены вопросы таутомерии производных изатина. Основные вопросы, касающиеся строения таутомерных соединений, строения металлических производных этих соединений и вопросы изучения реакций двойного обмена металлических производных таутомеров с галоидопроизводными в равной мере могут быть отнесены и к производным карбостирила. Разница лишь в том, что с карбостирилом вопрос обстоит еще сложнее.

Несколько позднее, чем у изатина, а именно в 1887 г., для карбостирила было установлено существование двух рядов производных, рассматриваемых как О- и N-производные [4]. В то время как при действии иодистого метила или этила на серебряную соль получается О-метиловый или О-этиловый эфиры, при действии иодистого метила или этила на щелочные растворы карбостирила, в зависимости от условий реакции, получаются в различных относительных количествах N- или О-алкилзамещенные карбостирилы.

Сам карбостирил, так же как и изатин, до сих пор был получен лишь в одной форме, но ввиду того что он образует два ряда производных, рассматриваемых как О- и N-производные, ему могут быть приписаны две формулы (I) и (II):

C—OH
N
(I)

CO
NH
(II)

Строение полученных алкильных эфиров карбостирила было установлено на основании реакции омыления, причем было доказано, что одни из этих эфиров, а именно N-производные, были постоянны к действию разбавленных минеральных кислот; другие, О-производные, наоборот, омылялись с образованием карбостирила, а также при обработке их галоидным алкилом переходили в N-производные.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения реакций двойного обмена натриевой, калиевой и серебряной солей карбостирила с некоторыми галоидопроизводными и галоидозамещенными эфирами. Исходными соединениями являлись натриевые, калиевые и серебряные соли карбостирила. Щелочные соли карбостирила приготовлялись действием металлического натрия на карбостирил в растворе свежеприготов-

ленного безводного спирта *. Соли сохранялись в эксикаторе. Перед применением в реакцию щелочные соли дополнительно тщательно высушивались. Из галоидопроизводных изучались реакции взаимодействия с солями карбостирила бромистого и хлористого бензилов, бромистого *p*-ксилила и бромистого и хлористого тритила. Все галоидопроизводные получались обычными способами.

Из галоидопроизводных эфиров были изучены взаимодействия бром-, хлордиметилового, бром-, хлорметилэтилового и бром-, хлорметилпропилового эфиров. Все исходные продукты брались в реакции свежеприготовленными. Реакции проводились в среде сухого эфира или бензола при обыкновенной температуре, при нагревании до кипения раствора и при нагревании в запаянной трубке.

При действии бром- и хлордиметилового эфира на серебряную соль карбостирила в обоих случаях был выделен метоксиметиловый эфир карбостирила с т. пл. 66—67°. При действии бром-, хлорометилэтилового эфира на серебряную соль карбостирила был выделен этоксиметиловый эфир карбостирила с т. пл. 39—40°. При действии бром-, хлорметилпропилового эфира на серебряную соль карбостирила был выделен пропоксиметиловый эфир карбостирила с т. кип. 192—193° при 12 мм. Опыты, проведенные с бром- и хлордиметиловым эфирами и с калиевыми и натриевыми солями карбостирила, несмотря на все принятые предосторожности, не привели к получению метоксиметилового эфира карбостирила; во всех случаях получался карбостирил, что, по всей вероятности, можно объяснить исключительно легкой омыляемостью получаемого эфира.

Метоксиметиловый и этоксиметиловый эфиры карбостирила представляют собой белые, хорошо образованные игольчатые кристаллы, а пропоксиметиловый эфир — бесцветная жидкость. Все продукты хорошо растворяются в эфире и бензоле.

Омыление метоксиметилового эфира карбостирила в растворе едкого кали при нагревании до кипения в течение часа привело к получению карбостирила (выход почти теоретический) и формальдегида (последний был обнаружен качественной реакцией).

Омыление этокси- и пропоксиметилового эфиров карбостирила в 10%-ном растворе щелочи дало отрицательный результат; вещества остались без изменения. При действии на метоксиметиловый эфир карбостирила монобромметилового эфира при нагревании получается высокоплавящийся продукт. Омыление пропоксиметилового эфира карбостирила в 10%-ном растворе соляной кислоты дало также отрицательный результат. В результате нагревания пропоксиметилового эфира до 140—150° в течение 2 час. был получен высокоплавящийся продукт.

При действии бромистого и хлористого тритила на серебряную и натриевую соли карбостирила во всех реакциях был получен тритилкарбостирил с т. пл. 180—181° в виде белых кристаллов, хорошо растворимых в эфире и бензоле.

Омыление тритилкарбостирила в растворе едкого кали привело к получению карбостирила и трифенилкарбинола (выход почти количественный).

При действии бромистого и хлористого бензила на серебряную и натриевую соли карбостирила получались различные вещества по их температурам плавления, а именно, при действии указанных галоидопроизводных на серебряную соль карбостирила получился бензилкарбостирил с т. пл. 50—51°; при действии же ими на натриевую и калиевую соли получался бензилкарбостирил с т. пл. 95—96°.

При действии бромистого *p*-ксилила на серебряную и натриевую соли карбостирила получались *p*-ксилилкарбостирилы с различными темпера-

* Серебряная соль карбостирила получалась из 1%-ного водного раствора карбостирила и раствора азотнокислого серебра при прибавлении аммиака.

турами плавления, так же как и в случае с бензильным радикалом. При действии бромистого *p*-ксилила на серебряную соль карбостирила получился *p*-ксилилкарбостирил с т. пл. 71—72°; при действии же на натриевую соль — *p*-ксилилкарбостирил с т. пл. 131—132°. Оба бензилкарбостирилы, а также оба *p*-ксилилилкарбостирилы оказались очень прочными соединениями и не омылялись при нагревании разбавленной едкой щелочью (10%-ной), в то время как при нагревании с разбавленной кислотой (10%-ной) бензилкарбостирил, а также и *p*-ксилилкарбостирил, полученные из серебряной соли карбостирила, омылялись с образованием карбостирила.

Бензилкарбостирил и *p*-ксилилкарбостирил, полученные из серебряной соли карбостирила и имеющие более низкие температуры кипения (51 и 72°), при нагревании их, первого с бромистым бензилом и второго с бромистым *p*-ксилилом, переходят в соответствующие соединения с более высокой температурой плавления (с т. пл. 96 и 132°).

Ввиду того что бензил- и *p*-ксилилкарбостирилы были получены в двух формах и при изомеризации одна форма переходит в другую, были определены их молекулярные веса. Определение молекулярных весов проводилось по Расту и дало цифры, соответствующие мономолекулярным продуктам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение метоксиметилового эфира карбостирила

Действие монобромметилового эфира на серебряную соль карбостирила. 0,95 г монобромметилового эфира было растворено в 15 мл сухого эфира и к нему прибавлено 1,26 г серебряной соли карбостирила. Реакция наступила очень быстро и протекала с выделением тепла (эфир закипал). Через полчаса раствор был отфильтрован и осадок промыт сухим эфиром. После отгонки эфира осталась густая, маслообразная жидкость, которая была перегнана под вакуумом при 17 мм и кипела при 172—175°. Количество ее 0,7 г, или 50% от теории. Полученное вещество через некоторое время закристаллизовывалось в белые игольчатые кристаллы, имеющие т. пл. 66—67°.

Во второй раз было взято 1,25 г бромметилового эфира и 2,52 г серебряной соли и реакция проводилась в среде сухого бензола. Колба в течение получаса нагревалась до кипения. Из бензольного раствора выделилось белое кристаллическое вещество в виде иголочек с т. пл. 66—67° в количестве 1,73 г, или 90,1% от теории.

Анализ вещества с т. пл. 66—67°

Найдено %: N 7,66
$C_{11}H_{11}NO_2$. Вычислено %: N 7,41

Метоксиметиловый эфир обладает приятным запахом; хорошо растворяется в эфире, бензоле и спирте.

Действие монохлорметилового эфира на серебряную соль карбостирила. 0,81 г монохлорметилового эфира было растворено в 15 мл сухого бензола и к нему прибавлено 2,52 г серебряной соли карбостирила. Реакция проводилась при температуре кипения бензола. Бензольный раствор после отделения хлористого серебра был отогнан под вакуумом. Оставшаяся маслообразная жидкость, будучи поставлена в снег, закристаллизовалась; т. пл. 66—67°. Количество 1,28 г, или 68% от теории.

Найдено %: N 7,69
$C_{11}H_{11}NO_2$. Вычислено %: N 7,41

Действие монобромметилового эфира на натриевую соль карбостирила. Было поставлено несколько опытов при различных условиях: при

температуре кипения бензола, в запаянных трубках при нагревании в кипящей водяной бане, при 110—115° и при 140—150°. Натриевая соль бралась в реакцию предварительно тщательно высушенная. Во всех реакциях метоксиметиловый эфир карбостирила не был выделен, а получался карбостирил в виде следов или в большем количестве.

В трубку было запаяно 1,25 г бромметилового эфира, 10 мл сухого бензола и 1,67 г натриевой соли. Нагревание проводилось при температуре 110—115°. Из бензольного раствора выпал карбостирил в количестве 0,9 г с т. пл. 198—199°.

Действие монобромметилового эфира на калиевую соль карбостирила. Были поставлены два опыта при температуре кипения бензола и при нагревании при 110—115°. В обоих опытах был получен карбостирил.

В колбу было взято 1,25 г бромметилового эфира, 15 мл сухого бензола и 1,93 г калиевой соли. Реакция наступила довольно быстро и шла с выделением тепла (до 40°). В течение получаса колба нагревалась на бане до кипения бензола. Затем осадок в горячем состоянии был отфильтрован и промыт сухим бензолом при нагревании. Получено бромистого калия 1,08 г, вычислено 1,09 г. Из бензольного раствора выделилось 1,36 г вещества с т. пл. 194—196°, которое после перекристаллизации из спирта плавилось при 198—199°, т. е. являлось карбостирилом.

Взято в запаянную трубку 1,25 г монобромметилового эфира, 10 мл сухого бензола и 1,93 г калиевой соли. Нагревание проводилось в течение часа при 110—115°. Из бензольного раствора был выделен карбостирил в количестве 0,82 г с т. пл. 198—199°.

Получение этоксиметилового эфира карбостирила

Действие монобромметилэтилового эфира на серебряную соль карбостирила. 1,38 г бромметилэтилового эфира растворялось в 20 мл сухого эфира и к нему прибавлено 1,26 г серебряной соли карбостирила. Реакция наступала очень быстро и протекала с выделением тепла (эфир закипает). В течение получаса реакционная смесь нагревалась при температуре кипения. Затем раствор был отфильтрован под вакуумом, осадок несколько раз промыт сухим эфиром. После отгонки эфира из раствора получен осадок в количестве 1,1 г, который был растворен в воде (20 мл). Часть вещества собиралась в виде масла на дне колбочки и не растворялась. При фильтровании маслообразная часть осталась на фильтре. Качественный анализ его на галоид, по Бейльштейну, дал отрицательный результат. Масло было перенесено на часовое стекло. Через 2 часа из него выделились игольчатые кристаллы (веерообразные) в количестве 0,12 г с т. пл. 39°. Масло, оставшееся на фильтре, проэкстрагировано эфиром. Из эфирного раствора выделено дополнительно еще 0,32 г вещества с т. пл. 39,5—40°. Таким образом, всего было получено 0,5 г вещества, или 50% от теории. Полученное вещество хорошо растворялось в эфире, в бензоле и в спирте. В воде не растворялось.

Найдено %: N 7,92
$C_{12}H_{13}ON$. Вычислено %: N 7,48

Действие монохлорметилэтилового эфира на серебряную соль карбостирила. 0,4 г хлорметилэтилового эфира растворялось в 15 мл сухого бензола и к нему прибавлялось 0,9 г серебряной соли. Реакция наступает при небольшом нагревании (около температуры кипения бензола). Реакционная смесь нагревалась при температуре кипения бензола полчаса. Затем раствор был отфильтрован под вакуумом. После отгонки бензола осталась густая жидкость в количестве 0,9 г, которая была перелита на часовое стекло и поставлена на снег. Через сутки вещество начало кристаллизоваться. После отжимания выделившихся кристаллов между ли-

сточками фильтровальной бумаги получено 0,4 г вещества, или 56% от теории, с т. пл. 39—39,5°. Смешанная проба с веществом, полученным в реакции с серебряной солью карбостирила и бромметилэтилового эфира, плавилась при 38,5—39,5°.

Найдено %: N 6,89
$C_{12}H_{13}ON$. Вычислено %: N 7,48

Найдено %: N 7,15
$C_{12}H_{13}ON$. Вычислено %: N 7,48

Получение пропоксиметилового эфира карбостирила

Действие монобромметилпропилового эфира на серебряную соль карбостирила. 1,52 г бромметилпропилового эфира растворено в 15 мл сухого эфира и к нему прибавлено 2,52 г серебряной соли. Реакция наступила очень быстро и протекала с выделением тепла (эфир кипит). В течение 30 мин. реакционная смесь нагревалась при температуре кипения эфира (на водяной бане). Затем раствор был отфильтрован под вакуумом. После отгонки эфира в перегонной колбе осталась густая жидкость, которая при перегонке под вакуумом кипела при температуре 192—193° при 12 мм. При повторной перегонке под вакуумом вещество кипело при той же температуре. Вещество имеет резкий запах, аналогичный запаху вещества, полученного при реакции с хлорметилпропиловым эфиром. Вещества, полученные в реакциях серебряной соли карбостирила с бром-хлорметилпропиловым эфирами, были соединены и перегнаны. Температура кипения смеси не понизилась.

Найдено %: N 6,90
$C_{13}H_{15}ON$. Вычислено %: N 6,96

Действие монохлорметилпропилового эфира на серебряную соль карбостирила. 1,0 г хлорметилпропилового эфира растворено в 15 мл сухого бензола и к нему прибавлено 2,27 г серебряной соли. Реакция наступает при нагревании смеси до кипения. Нагревание продолжалось при этой температуре в течение 45 мин. Бензольный раствор перегонялся под вакуумом, после чего осталась густая жидкость, которая была перегнана при 15 мм с т. кип. 196—197°. Количество его 0,95 г; вычислено 1,92 г. Вещество имеет резкий характерный запах.

Найдено %: N 6,78
$C_{13}H_{15}ON$. Вычислено %: N 6,96

Получение тритилкарбостирила

Действие бромистого тритила на серебряную соль карбостирила. 1,26 г бромистого тритила растворено в 15 мл сухого бензола и к раствору прибавлено 1,26 г серебряной соли карбостирила. Реакция наступила очень быстро. Из бензольного раствора после отгонки части растворителя выделено 19 г кристаллического вещества белого цвета с т. пл. 176—178°, которое после перекристаллизации из сухого бензола плавилось при 180—181°.

Найдено %: N 3,69
$C_{28}H_{21}ON$. Вычислено %: N 3,62

Действие хлористого тритила на серебряную соль карбостирила. 1,39 г хлористого тритила растворялось в 15 мл сухого бензола и прибавлялось 1,26 г серебряной соли карбостирила. Реакция проводилась при

нагревании до температуры кипения. Из бензольного раствора выделились кристаллы с т. пл. 167—171°, которые после нескольких перекристаллизаций из бензола плавились при 180—181°. Смешанная проба с веществом, полученным в предыдущем опыте, плавилась при 180—181,5°.

Найдено %: N 3,69
$C_{28}H_{21}ON$. Вычислено %: N 3,62

Действие бромистого тритила на натриевую соль карбостирила. 1,6 г бромистого тритила растворено в 10 мл бензола и прибавлено 0,9 г натриевой соли карбостирила. Реакция проводилась при нагревании и прошла очень быстро. Из бензольного раствора выпал порошкообразный осадок с т. пл. 176—180°. Из бензольного раствора, полученного после экстрагирования бромистого натрия фракционной кристаллизацией, были выделены трифенилкарбинол в виде ясно образованных октаэдрических кристаллов с т. пл. 156—160° (смешанная проба с чистым трифенилкарбинолом дала т. пл. 159—160°) в количестве 0,45 г и карбостирил с т. пл. 198—199° (после перекристаллизации из спирта) в количестве 0,15 г.

Действие хлористого тритила на натриевую соль карбостирила. 1,39 г хлористого тритила растворено в 15 мл сухого бензола и прибавлено 0,84 г натриевой соли карбостирила. Нагревание продолжалось в течение получаса. Из бензольного раствора были выделены трифенилкарбинол с т. пл. 159—160° в количестве 0,42 г и карбостирил с т. пл. 196—198° в количестве 0,5 г.

Получение бензилкарбостирила

Действие бромистого бензила на серебряную соль карбостирила. 1,7 г бромистого бензила растворено в 15 мл сухого бензола и прибавлено 2,54 г серебряной соли карбостирила. Реакция проводилась при нагревании до температуры кипения бензола в течение часа. После отделения осадка бромистого серебра от бензольного раствора и отгонки бензола осталась густая маслянистая жидкость, из которой после стояния в снегу выпало кристаллическое вещество в виде утолщенных игл (2,41 г); осадок после трехкратной перекристаллизации из спирта плавился при 50—51°; количество его 1,46 г, или 62% от теории.

Найдено %: N 5,64
$C_{16}H_{13}NO$. Вычислено %: N 5,96

Действие хлористого бензила на серебряную соль карбостирила. 0,64 г хлористого бензила растворено в 15 мл сухого бензола и прибавлено 1,26 г серебряной соли карбостирила. Условия реакции аналогичны с предыдущим опытом. Из бензольного раствора было получено 0,18 г вещества с т. пл. 50—51°.

Действие бромистого бензила на натриевую соль карбостирила. 0,93 г бромистого бензила, 13 мл сухого эфира и 0,91 г натриевой соли карбостирила запаяны в трубку и нагревались в течение 2 час. при 140—150° и 2 часа при 160—170°. После охлаждения содержимое в трубке было отфильтровано. После отгонки эфира осталась густая, маслянистая, слегка желтоватая жидкость, которая была перегнана под вакуумом (кипит ~ 170° при 17 мм). Вещество обладало несколько неприятным запахом, при стоянии закристаллизовалось в виде белых утолщенных иголочек; т. пл. 95—96,5°.

Действие хлористого бензила на натриевую соль карбостирила. 1,8 г хлористого бензила, 20 мл сухого эфира и 2,5 г натриевой соли карбостирила запаяны в трубку и нагревались в течение 4 час. при температуре 150—170°. После охлаждения содержимое в трубке было отфильтровано.

Из раствора после отгонки эфира получена слегка желтоватая, густая, маслянистая жидкость, которая была перегнана под вакуумом и вскоре закристаллизовалась; т. пл. 95—96,5°; выход 1,1 г, или 32,7% от теории.

Найдено %: N 6,08
$C_{16}H_{13}NO$. Вычислено %: N 5,96

Действие бромистого бензила на калиевую соль карбостирила. 0,71 г бромистого бензила, 15 мл сухого эфира и 1,83 г калиевой соли карбостирила запаяны в трубку и нагревались при 150—170° в течение 4 час. После отделения бромистого калия и отгонки эфира осталась густая маслообразная жидкость, закристаллизовавшаяся в игольчатые кристаллы с т. пл. 94—95°, после перекристаллизации их из спирта т. пл. 95—96°. Количество 0,62 г, или 26,38% от теории (0,18 г калиевой соли не прореагировало). Смешанная проба с бензилкарбостирилом, полученным при действии хлористого бензила на натриевую соль карбостирила, дала т. пл. 94—95°.

Получение *p*-ксилилкарбостирила

Действие бромистого *p*-ксилила на серебряную соль карбостирила. 1,78 г бромистого *p*-ксилила растворено в 15 мл сухого бензола и прибавлено 2,4 г серебряной соли карбостирила. Реакция проводилась при нагревании до температуры кипения бензола в продолжение часа. После отгонки из раствора бензола осталась густая маслянистая жидкость, из которой после стояния в снегу выпало белое аморфное вещество, которое имело т. пл. 67—72°, в количестве 1,1 г, или 50% от теории; после перекристаллизации из спирта плавилось при 71—72°. В другом опыте с большими количествами исходных продуктов (3,05 г бромистого *p*-ксилила и 3,92 г серебряной соли) *p*-ксилилкарбостирил был получен с выходом 94% от теории (3,76 г).

Найдено %: N 5,86
$C_{17}H_{15}ON$. Вычислено %: N 5,62

Действие бромистого *p*-ксилила на натриевую соль карбостирила. К 0,8 г бромистого ксилила в 10 мл сухого эфира прибавлено 0,85 г натриевой соли карбостирила. Реакция проводилась в запаянной трубке при нагревании до 165—170° в течение 2 час. На следующий день трубка была вскрыта. Из раствора после испарения эфира выпали игольчатые кристаллы, которые имели т. пл. 106—108°; после перекристаллизации из спирта температура плавления повысилась до 131—132°, количество их 0,8 г, или 73% от теории.

Найдено %: N 5,92
$C_{17}H_{15}ON$. Вычислено %: N 5,62

Омыление тритилкарбостирила. В маленькой колбочке 0,2 г тритилкарбостирила прибавлено 5 г едкого кали в избытке. Нагревание продолжалось в течение получаса на сетке. Вещество не переходило в раствор, а образовывался волюминозный осадок. Осадок отсасывался на вакуум-фильтре и промывался до удаления щелочи. Было получено 0,2 г вещества с т. пл. 142—170°. 0,2 г вещества далее были взболтаны со слабым раствором соляной кислоты, отфильтрованы, промыты до нейтральной реакции и проэкстрагированы эфиром, при этом довольно значительное количество вещества оставалось нерастворенным. Из эфирного раствора получено вещество с т. пл. 150—155°, которое после повторных перекристаллизаций из эфира плавилось при 160—162°. Количество 0,11 г, или 84,6% от теории. Смешанная проба с трифенилкарбинолом плавилась при 160—161°. Не растворившееся в эфире вещество перекристаллизовано из спирта. После трехкратной перекристаллизации т. пл. 198—199°. Количество 0,04 г, или 92,0% от теории.

Омыление бензилкарбостирила и *p*-ксилилкарбостирила в присутствии щелочи

№ опыта	Взято для омыления вещества	Взято 10%-ного KOH в мл	Время и температура нагревания	Получено после нейтрализации серной кислотой, экстрагирования эфиром и перекристаллизации из спирта
	Бензилкарбостирилы			
1	0,3 г с т. пл. 95—96°	10	1 час на водяной бане и 1 час на сетке до кипения	0,26 г с т. пл. 95—96°
2	0,4 г с т. пл. 50—51°	10		0,3 г с т. пл. 50—51°
3	0,18 г с т. пл. 95—96°	4	1 час при 145—150°	0,15 г с т. пл. 96—97°
4	0,4 г с т. пл. 50—51°	6	1 час при 150—160°	0,33 г с т. пл. 51°
	p-Ксилилкарбостирилы*			
5	0,24 г с т. пл. 71°	10	1 час на сетке при температуре кипения	0,24 г с т. пл. 71°
6	0,3 г с т. пл. 132°	10		0,3 г с т. пл. 131—132°
7	0,3 г с т. пл. 71°	4	1 час при 150—160°	0,3 г с т. пл. 71—71,5°
8	0,24 г с т. пл. 131—132°	4	1 час при 150—160°	0,24 г с т. пл. 132°

* Взятые вещества во всех опытах не растворялись, а расплавлялись и опускались на дно колбочки или трубки. После проведения опыта вещества перекристаллизовывались из спирта и представляли игольчатые кристаллы.

Омыление бензилкарбостирила полученного из серебряной соли карбостирала, в присутствии соляной кислоты. Было взято 0,5 г бензилкарбостирила с т. пл. 48,5—50° и 10 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Нагревание велось в запаянной трубке в течение 40 мин. при 140—155° и одного часа при 155—160°. При вскрытии трубки чувствуется сильный запах бензилового спирта. Из водного раствора после охлаждения выпали хорошо образованные белые игольчатые кристаллы с т. пл. 191°. Количество 0,1 г. Кроме кристаллов выделилось еще 0,39 г осмолившегося вещества, при кипячении которого с водой было выделено дополнительно карбостирила в количестве 0,6 г с т. пл. 191—193°. Таким образом, всего карбостирила было получено 0,16 г, что составляет 50% выхода. Смешанная проба с чистым карбостирилом плавилась при 196°.

Омыление *p*-ксилилкарбостирила, полученного из серебряной соли карбостирила, в присутствии соляной кислоты. Взято 0,25 г *p*-ксилилкарбостирила с т. пл. 72° и 6 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Нагревание велось в запаянной трубке в течение часа при 130—140° и одного часа при 140—148°. Из водного раствора после охлаждения был выделен карбостирил в количестве 0,05 г, или 30%, причем не весь карбостирил был учтен количественно. Второй опыт с 0,5 г *p*-ксилилкарбостирила при тех же условиях дал 0,21 г карбостирила, что составляло 78%. При вскрытии обеих трубок чувствуется сильный запах, напоминающий запах ароматических спиртов.

Омыление метоксиметилового эфира карбостирила. К 1,28 г метоксиметилового эфира карбостирила прибавлено 10 мл 10%-ного едкого кали и все это нагревалось до кипения в течение часа. Раствор был нейтрализован серной кислотой, при этом выпали игольчатые кристаллы и чувствовался запах формалина, который был обнаружен в водном растворе по качественной реакции. Осадок отфильтрован, промыт водой; т. пл. 160—175°. После перекристаллизации из спирта вещество плавилось при 198—199°. Количество 0,8 г, или 81,5% от теории.

Омыление этоксиметилового эфира карбостирила. К 0,2 г вещества прибавлено 10 мл 10%-ного раствора едкого кали и все это нагревалось

в колбочке в течение 1 ч. 30 м. Раствор нейтрализован до слабокислой реакции и проэкстрагирован эфиром. Из эфирного раствора после испарения эфира получены веерообразные кристаллы с т. пл. 40° в количестве 0,1 г.

Омыление пропоксиметилового эфира карбостирила. Опыт 1. К 0,7 г вещества прибавлено 25 мл 0,1 *N* раствора едкого кали и все это нагревалось в колбочке с обратным холодильником в течение часа. Раствор после охлаждения нейтрализован серной кислотой до слабокислой реакции. Из раствора после охлаждения выпало маслообразное вещество и небольшое количество белого осадка. Раствор был отфильтрован. На фильтре осталось 0,06 г вещества с т. пл. 177—192°. Вещество по виду грязное, неоднородное. Из раствора после испарения воды выделилось маслообразное вещество в количестве 0,6 г, которое при стоянии около месяца не закристаллизовалось. Вещество это легко растворяется в этиловом спирте. Будучи растворено в спирте, после испарения последнего вещество снова выделилось в виде слегка темножелтой густой, маслообразной жидкости.

Опыт 2. К 0,5 г вещества было прибавлено 3 мл 10%-ного раствора едкого кали. Нагревание велось в запаянной трубке при температуре 147—150° в течение часа. После охлаждения в трубке выделилось такое же количество маслообразной жидкости, какое было взято для омыления. Содержание трубки было вылито в стаканчик и раствор нейтрализован 10%-ной соляной кислотой, при этом выпал грязноватый хлопьевидный небольшой осадок. Раствор нагревался в течение 15 мин. на плитке до кипения. Осадок не исчезает, а маслообразная часть не уменьшается в объеме. Затем все было отфильтровано. Масло и осадок остались на фильтре. Часть маслообразного вещества пропитала фильтр, а часть (0,15 г) осталось на фильтре в виде кремового цвета пасты, которая в спирте растворяется очень трудно; количество ее 0,6 г. Из водного раствора после испарения воды получился незначительный белый осадок, который при нагревании выше 250° темнеет и не расплавляется даже при 305°.

Вывод: пропоксиметиловый эфир при нагревании его с 10%-ным раствором едкого кали при 150° в течение часа не омыляется.

Омыление пропоксиметилового эфира карбостирила 10%-ным раствором соляной кислоты. 1,45 г пропоксиметилового эфира карбостирила и 10 мл 10%-ного раствора соляной кислоты нагревалась в запаянной трубке при 140—150° в течение 2 час. При вскрытии трубки давления не было, чувствуется эфирный запах. При охлаждении из раствора выпал хлопьевидный осадок, который был отфильтрован и промыт водой. Эфирный запах раствора при долгом стоянии постепенно уменьшался и, наконец, исчез. Выпавший хлопьевидный осадок канареечно-желтого цвета при определении его температуры плавления не плавился при нагревании до 240°, причем выше 180° начинал темнеть. Будучи перекристаллизован из спирта, он не плавился. Выше 200° начинает немного темнеть — из канареечно-желтого становится цвета беж, при 295° появляется небольшая жидкая часть в капилляре, но полностью вещество не расплавилось даже при 300°. Такая же картина была и со всем осадком, который был частично перекристаллизован из спирта.

Итак, всего получено после перекристаллизации 0,23 г вещества, причем цвет вначале белый при стоянии становится снова канареечно-желтым и 0,5 г осталось несколько более сероватого вещества, которое при определении температуры плавления дало следующую картину: выше 230° начало темнеть и расплавилось при 260—280°. Полученное вещество в воде не растворялось, в спирте растворялось, но плохо. Из спиртового раствора выпадает в виде хлопьевидного осадка. Проба, по Бейльштейну, на галоид дала отрицательный результат. Водный раствор был нейтрализован и проведена качественная реакция на альдегид с аммиачным раствором азотнокислого серебра, давшая отрицательный результат.

Действие бромистого бензила на бензилкарбостирил. К 0,36 г бензил-

карбостирила с т. пл. 50—51° в трубке с перемычкой прибавлено 0,22 г бромистого бензила. Трубка запаивалась и нагревалась в течение часа при температуре 145—150° и 1 час при температуре 150—160°. После охлаждения объем жидкости несколько уменьшился и цвет раствора стал более темным. Бромистый бензил был отогнан под вакуумом. Из оставшегося раствора после стояния в снегу выделились белые кристаллы, которые после трехкратной перекристаллизации из спирта имели т. пл. 94—95°; количество 0,15 г. Смешанная проба с веществом, полученным при действии хлористого бензила на натриевую соль карбостирила, плавилась при 95—96°.

Действие бромистого *p*-ксилила на *p*-ксилилкарбостирил. К 0,4 г *p*-ксилилкарбостирила с т. пл. 71° в трубке с перемычкой прибавлено 0,28 г бромистого *p*-ксилила и 1,5 мл сухого эфира. Трубка была запаяна и нагревалась в течение 2 час. при 170—190°. После охлаждения трубка была вскрыта и содержимое вылито в кристаллизатор. Из эфирного раствора выпало по внешнему виду нечистое вещество, находящееся в смеси с бромистым ксилилом. Вещество это было отжато между листочками фильтровальной бумаги и перекристаллизовано из безводного этилового спирта. Температура плавления после перекристаллизации 128—130°. Смешанная проба с веществом, полученным из натриевой соли карбостирила и бромистого ксилила (т. пл. 131°), плавилась при 130—131°.

Действие монобромметилового эфира на метоксиметиловый эфир карбостирила. 0,4 г метоксиметилового эфира с т. пл. 66—67° и 1, 2 г бромметилового эфира запаяны в трубку с перемычкой и нагревались 1 час при 110—120°. После нагревания цвет раствора стал более темным. Содержимое трубки было вылито в кристаллизатор. При стоянии выделилось вещество, которое после нескольких промывок эфиром имело т. пл. 160—190°. Вещество это почти не растворялось в эфире и бензоле; в спирте растворялось хорошо, но не выпадало из него. При перекристаллизации его из смешанных растворителей — спирта и эфира — было получено белое порошкообразное вещество, которое при определении температуры плавления выше 200° начинает темнеть, к 220° почти совсем потемнело и расплавилось при 223—226°.

ВЫВОДЫ

1. При действии на натриевые и серебряные производные карбостирила бром- и хлордиметилового, бром-, хлорметилэтилового, бром- и хлорметилпропилового эфиров были получены соответствующие эфиры:

Метоксиметиловый эфир карбостирила с т. пл. 66—67°.

Этоксиметиловый эфир карбостирила с т. пл. 39—40°.

Пропоксиметиловый эфир карбостирила с т. кип. 192—193° при 12 мм.

2. При омылении метоксиметилового эфира карбостирила получается карбостирил (почти с количественным выходом) и муравьиный альдегид.

3. Этокси- и пропоксиметиловые производные карбостирила в разбавленной щелочи и кислоте не омыляются. Подтверждением этому служат неоднократно поставленные опыты. Пропоксиметиловое производное при нагревании с разбавленной кислотой при 140—150° дает высокоплавящийся продукт.

4. При действии на натриевые и серебряные производные карбостирила тритилкарбостирила, бромистого, хлористого бензила и бромистого *p*-ксилила были получены тритилкарбостирил с т. пл. 180—181°, бензилкарбостирил в виде двух форм с т. пл. 50—51° и 95—96°, *p*-ксиликарбостирил в виде двух форм с т. пл. 71—72° и 131—132°.

5. При омылении тритилкарбостирила получаются почти с количественным выходом трифенилкарбинол и карбостирил.

6. Попытка омылить обе формы бензилкарбостирила и обе формы *p*-ксилилкарбостирила в разбавленной щелочи не дала положительных

результатов. При омылении их в разбавленном растворе кислоты получается карбостирил.

7. Натриевые и калиевые соли карбостирила при взаимодействии с бромистым и хлористым бензилом и бром- и хлордиметиловым эфиром дают одинаковые продукты.

8. Попытка изомеризовать метоксиметиловое производное карбостирила в присутствии бромдиметилового эфира привела к получению высокоплавящегося продукта.

9. Из двух форм бензил- и *p*-ксилилкарбостирилы с более низкой температурой плавления при нагревании с галоидопроизводными изомеризуются в бензил- и *p*-ксилилкарбостирил с более высокой температурой плавления.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, Бюллетень Академии Наук СССР, 1939, 211.
2. А. Е. Арбузов и М. Ш. Бастанова, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 459 (1952).
3. R. Friedländer u. Ostermajer, Ber. 15, 333, 335, 337 (1882); R. Friedländer u. Weinberg, Ber. 15, 1421, 2103 (1882); 18, 1528 (1885).
4. R. Friedlander u. F. Müller, Ber. 20, 2009 (1887).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Е. АРБУЗОВ и О. М. ШАПШИНСКАЯ

О ДЕЙСТВИИ ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ НА НАТРИЕВЫЕ, КАЛИЕВЫЕ И СЕРЕБРЯНЫЕ СОЛИ ДИАЛКИЛТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

При изучении строения диалкилфосфористых кислот исследование реакции присоединения к диалкилфосфористым кислотам занимает одно из основных мест [1]. Изучение реакции присоединения серы к солям диалкилфосфористых кислот, проведенное нами в 1949—1950 гг. [2], привело нас к получению соответствующих солей диалкилтиофосфорных кислот. Нами были получены натриевые, калиевые, серебряные соли диэтил-, дипропил-, диизопропил- и дибутилтиофосфорных кислот. Натриевые, калиевые и серебряные соли диалкилтиофосфорных кислот представляли собой кристаллические вещества с определенными константами.

А. Е. Арбузовым и его сотрудниками [3, 4] систематически изучены реакции двойного обмена металлических производных диалкилфосфористых кислот с различными галоидными алкилами, арилами и галоидозамещенными некоторых кислот. Результаты взаимодействия различных солей диалкилфосфористых кислот с различными галоидопроизводными были весьма разнообразны. Так, например, реакция между серебряной солью диалкилфосфористой кислоты и хлористым трифенилметилом идет по уравнению.

$$(RO)_2POAg + ClC(C_6H_5)_3 = (RO)_2POC(C_6H_5)_3 + AgCl.$$

Реакция между серебряной солью диалкилфосфористой кислоты и бромистым трифенилметилом идет иначе, по уравнению:

$$(RO_2)POAg + BrC(C_6H_5)_3 = (RO)_2P\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow C(C_6H_5)_3\end{matrix} + AgBr.$$

Исключением является реакция с серебряной солью диизопропилфосфористой кислоты — в этом случае реакция идет по предыдущему уравнению, т. е. с получением смешанного эфира. Реакция между медными солями диалкилфосфористых кислот и хлористым трифенилметилом идет по уравнению:

$$(RO)_2POCu + ClC(C_6H_5)_3 = (RO)_2POC(C_6H_5)_3 + CuCl.$$

Реакция между медными солями диалкилфосфористой кислоты и бромистым трифенилметилом идет по уравнению:

$$2(RO)_2POCu + 2BrC(C_6H_5)_3 = [(RO)_2PO]_2 + 2(C_6H_5)_3C + 2CuBr,$$

т. е. с образованием свободных радикалов.

Реакция между хлористым трифенилметилом и солями щелочных металлов идет по уравнению:

$$(RO)_2PONa + ClC(C_6H_5)_3 = (RO)_2P\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow C(C_6H_5)_3 \end{matrix} + NaCl$$

Реакция между бромистым трифенилметилом и другими бромистыми триарилметилами и щелочными солями диалкилфосфористых кислот (Li, K, Na, Rb, Cs) идет с образованием свободных радикалов:

$$2(RO)_2POMe + 2BrC(C_6H_5)_3 = [(RO)_2PO]_2 + 2(C_6H_5)_3C + 2MeBr.$$

Таким образом, очевидно, что реакция взаимодействия между металлическими производными диалкилфосфористых кислот и галоидными производными зависит от природы металла, природы галоида галоидопроизводного, строения органического радикала и идет в различных направлениях. Получив натриевые, калиевые и серебряные соли диалкилтиофосфорных кислот, мы поставили себе целью изучить, каково будет влияние природы металла и галоида галоидопроизводного на реакцию двойного обмена между солями диалкилтиофосфорных кислот и соответствующими галоидными алкилами, ведущую к образованию соответствующих эфиров тиофосфорных кислот.

При взаимодействии галоидных алкилов с серебряными солями диалкилтиофосфорных кислот реакция образования эфиров может идти по следующим направлениям [I]:

$$(RO)_2\underset{\overset{\|}{S}}{P}OMe + AgNO_3 \rightarrow (RO)_2\underset{\overset{\|}{S}}{P}OAg$$

$$(RO)_2\underset{\overset{\|}{S}}{P}OAg + HalR \rightarrow (RO)_2\underset{\overset{\|}{S}}{P}OR + AgHal \quad (I)$$

или (II)

$$(RO)_2\underset{\overset{\|}{S}}{P}OMe + AgNO_3 \rightarrow (RO)_2\underset{\overset{\|}{Ag-S-NO_3}}{P}OMe \rightarrow$$

$$(RO)_2\underset{\overset{\|}{Ag-S-NO_3}}{P}O\,Me \longrightarrow (RO)_2\underset{\overset{|}{Ag-S}}{P}{=}O \xrightarrow{+RHal} (RO)_2\underset{\overset{|}{R-S}}{P}{=}O \quad (II)$$

Получение эфиров тиофосфорной кислоты (I) или (II) могло дать указание о строении серебряных солей диалкилтиофосфорных кислот, которым Пищимука [5] придавал строение: $(RO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-SAg$.

Эфиры тиофосфорных кислот, обладающие как (I), так и (II) строением, получены и описаны Пищимукой. Таким образом, сравнение свойств эфиров тиофосфорных кислот, полученных нами, с эфирами, описанными Пищимукой, дало нам возможность сделать заключение об их строении. Во всех случаях нами получен эфир (I) строения $(RO)_2\underset{\overset{\|}{S}}{P}OR$.

Для изучения влияния металла соли на реакцию обмена между солями диалкилтиофосфорной кислоты и соответствующими галоидными алкилами нами были проведены опыты взаимодействия между натриевой, калиевой и серебряной солями диэтилтиофосфорной кислоты и бромистым и иодистым этилом. Реакции взаимодействия проводились или в среде

сухого эфира или в растворе абсолютного спирта. Результаты опытов сведены в таблицу. В результате проведенных опытов с различными выходами был получен один и тот же триэтиловый эфир тиофосфорной кислоты.

Таблица

№ по пор.	Реакция взаимодействия	Растворитель	Результат реакции	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	n_D^{22}	Выход в %
1	$(C_2H_5O)_2P(=S)ONa + C_2H_5Br$	Эфир	Не прошла	—	—	—	—
2	$(C_2H_5O)_2P(=S)ONa + C_2H_5J$	Эфир	$(C_2H_5O)_3P{=}S$	118	20	1,4520	2,9
3	$(C_2H_5O)_2P(=S)ONa + C_2H_5J$	Спирт	$(C_2H_5O)_3P{=}S$	114	17	1,4521	3,1
4	$(C_2H_5O)_2P(=S)OK + C_2H_5Br$	Эфир	Не прошла	—	—	—	—
5	$(C_2H_5O)_2P(=S)OK + C_2H_5Br$	Спирт	$(C_2H_5O)_3P{=}S$	118	20	1,4520	55,8
6	$(C_2H_5O)_2P(=S)OK + C_2H_5J$	Эфир	$(C_2H_5O)_3P{=}S$	115	18	1,4523	4,2
7	$(C_2H_5O)_2P(=S)OK + C_2H_5J$	Спирт	$(C_2H_5O)_3P{=}S$	111	11	1,4520	41,5
8	$(C_2H_5O)_2P(=S)OAg + C_2H_5J$	Эфир	Не прошла	—	—	—	—
9	$(C_2H_5O)_2P(=S)OAg + C_2H_5J$	Спирт	$(C_2H_5O)_3P{=}S$	110—111	11	1,4521	33,3

Выход эфира зависит от природы металла соли. Так, калиевая и серебряная соль дали более высокие выходы эфира (55,8% и 33,3%), чем натриевая соль диэтилтиофосфорной кислоты (3%).

На выход эфира несомненно влияет природа галоида галоидного алкила, а также растворимость соли в эфире или спирте. Реакция образования эфира с иодистым этилом идет лучше, чем с бромистым этилом. Также наблюдалось, что в среде эфира реакция образования триэтилового эфира тиофосфорной кислоты идет значительно хуже, чем в растворе спирта. Получение одного и того же триэтилового эфира указывает, что натриевая, калиевая и серебряная соли диэтилтиофосфорной кислоты обладают одним и тем же строением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие иодистого этила на натриевую соль диэтилтиофосфорной кислоты. К 4,1 г металлического натрия в сухом эфире прикапывалось 25 г диэтилфосфористой кислоты. С первых капель кислоты заметно образование диэтилфосфористого натрия. После прибавления всей кислоты раствор нагревался до исчезновения натрия (добавлен избыток кислоты 2,5 г). После охлаждения раствора добавлено 5 г серы в бензоль-

ном растворе. Раствор пожелтел. После приливания всей серы раствор кипятился и оставлен на ночь. На утро на дне колбы осел белый осадок, сверху — желтый раствор. Через капельную воронку добавлялся по каплям эфирный раствор 31,6 г иодистого этила. Разогревания не наблюдалось. После приливания всего количества иодистого этила раствор нагревался до кипения в течение нескольких часов. Осадок на дне колбы не изменил своего вида, был отфильтрован и промыт сухим эфиром (37 г). От фильтрата отогнан эфир и остатки разогнаны под вакуумом. При температуре 118° при 20 мм перегнался 1 г вещества; n_D^{22} 1,4520; выход 2,9%.

Действие иодистого этила на натриевую соль диэтилтиофосфорной кислоты в спиртовом растворе. 37 г натриевой соли диэтилтиофосфорной кислоты было растворено в абсолютном спирте и к раствору прибавлялся из капельной воронки эфирный раствор иодистого этила. При прибавлении иодистого этила осадок не выпадал. Раствор нагревался до кипения 3 часа. При охлаждении выпало небольшое количество белого осадка, который был отфильтрован. От фильтрата эфир и спирт были отогнаны на водяной бане. Остаток был разогнан под вакуумом. При 114° и 17 мм перегналось 1,2 г вещества; n_D^{22} 1,4521; выход 3,1%. В колбе к концу разгонки началось разложение — появился белый дымок и вспучился обильный белый осадок непрореагировавшей натриевой соли.

Действие иодистого этила на калиевую соль диэтилтиофосфорной кислоты. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 7 г металлического калия в сухом эфире. Из капельной воронки приливался эфирный раствор диэтилфосфористой кислоты (25 г). С прибавлением первых капель кислоты начала выпадать белая калиевая соль диэтилфосфористой кислоты. После приливания всей кислоты жидкость нагревалась до кипения, до исчезновения калия. После охлаждения был прилит бензольный раствор серы (5,79). Раствор окрасился в желтый цвет; на дне колбы выпал белый осадок. Колба кипятилась продолжительное время. После окончания нагревания на дне колбы остался белый осадок, сверху слой желтоватой жидкости. По охлаждении к содержимому колбы прилито 28,2 г иодистого этила в растворе сухого бензола. При приливании внешний вид не изменился, разогревания не наблюдалось. После того как был прилит иодистый этил, колба нагревалась до кипения продолжительное время. Осадок не изменил своего вида, был отфильтрован, промыт сухим эфиром (43 г). Проба на галоид дала слабое окрашивание пламени. От фильтрата отогнаны на водяной бане растворители. Остаток разогнан в вакууме. При 115—116° и 18 мм перегналось 1,5 г вещества, n_D^{22} 1,4523; выход эфира 4,2%. Под конец разгонки началось разложение.

Действие иодистого этила на калиевую соль диэтилтиофосфорной кислоты в спиртовом растворе. 43 г калиевой соли, выделенной из предыдущего опыта, растворялось в абсолютном спирте и к полученному раствору приливался иодистый этил, отогнанный из предыдущего опыта. К концу приливания выпал белый осадок. Колба нагревалась до кипения 4 часа; количество осадка увеличилось. Колба оставлена стоять на ночь. Утром осадок отфильтрован и промыт сухим эфиром. Получилось 14,5 г иодистого калия (проба на галоид). После отгонки от фильтрата растворителя вновь выпал осадок иодистого калия. Всего получено 19 г KJ, или 55,4%. К оставшемуся раствору добавлен сухой эфир, высадивший белый осадок калиевой соли диэтилтиофосфорной кислоты, не вступившей в реакцию (3,2 г). Проба на галоид отрицательная. Остаток после отгонки растворителя на водяной бане разогнан под вакуумом. Получено 17 г вещества с т. кип. 111° при 11 мм; n_D^{22} 1,4520; выход 35,2%.

Действие бромистого этила на калиевую соль диэтилтиофосфорной кислоты в спиртовом растворе. 3,2 г калиевой соли диэтилтиофосфорной кислоты растворялись в абсолютном спирте и приливался избыток бромистого этила. Выпал белый осадок. При кипячении количество осадка

увеличилось. Нагревание продолжалось 4 часа. После охлаждения осадок отфильтрован (KBr — проба на галоид положительная). От фильтрата отогнан спирт, остаток разогнан в вакууме при температуре 118° и 20 мм, перегналось 1,7 г вещества, или 55,8%; n_D^{22} 1,4520.

Действие иодистого этила на серебряную соль диэтилтиофосфорной кислоты. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 4,5 г серебряной соли в сухом эфире. Из капельной воронки прибавлялось 2,5 г иодистого этила. Внешний вид соли не изменился. Смесь кипятилась 2 часа (внешний вид соли не изменяется). Реакция не прошла. В колбу добавлен абсолютный спирт до полного растворения серебряной соли; получился слабо коричневый раствор, который нагревался до кипения. Картина резко изменилась. Раствор обесцветился и начал выпадать желтоватый осадок иодистого серебра, который все увеличивался при дальнейшем кипячении. После охлаждения осадок был отфильтрован, промыт сухим эфиром. Получено 3,0 г вещества, что составляет 78,9% выхода. От фильтрата отогнан спирт и остаток разогнан под вакуумом. Получен 1 г эфира с т. кип. 111° при 14 мм; n_D^{22} 1,4520; выход 33,3%. Судя по проценту выхода иодистого серебра, реакция прошла очень хорошо, но из-за малых количеств трудно точно учесть образовавшийся эфир.

ВЫВОДЫ

1. Реакция образования триэтилового эфира тиофосфорной кислоты зависит от природы металла соли диалкилтиофосфорной кислоты, от галоида галоидного алкила и условий опыта:

а) серебряная и калиевая соли диэтилтиофосфорной кислоты дают наиболее высокие выходы эфира;

б) лучшие выходы образования эфира наблюдаются в спиртовом растворе.

2. При реакции взаимодействия между иодистым и бромистым этилом и натриевой, калиевой и серебряной солями диэтилтиофосфорной кислоты получен с разными выходами триэтиловый эфир тиофосфорной кислоты.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступило 23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Спб., 1905 (Диссертация).
2. А. Е. Арбузов, О. М. Шапшинская, Труды КХТИ, 16 (1949).
3. А. Е. Арбузов, ЖРХО, 61, 231 (1929).
4. А. Е. Арбузов и др., ЖОХ, 2, 345 (1932).
5. П. С. Пищимука, ЖРХО, 44, 1406 (1912).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и Н. П. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ

ДИЭТИЛАМИДЫ ЭФИРОВ ФОСФОНМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

А. Е. Арбузовым и Дуниным [1] действием хлоругольного эфира на триэтилфосфит был получен этиловый эфир фосфонмуравьиной кислоты и изучены некоторые его свойства. Нилен [2] действием водного аммиака на указанный эфир получил амид этилового эфира фосфонмуравьиной кислоты. В 1924 г. Нилен [3] пытался получить эфиры α-кетофосфиновых кислот действием хлорангидридов кислот на диэтилфосфористый натрий. Однако, как оказалось, реакция идет анормально и ожидаемые кетофосфиновые эфиры не получаются. Кабачник и Российская [4] показали, что эфиры α-кетофосфиновых кислот получаются при действии хлорангидридов кислот на полные эфиры фосфористой кислоты по схеме А. Е. Арбузова. А. Е. Арбузов и Азановская [5] выяснили, в чем заключалась причина неудач Нилена в попытках синтеза эфиров фосфонкарбоновых кислот действием хлорангидридов кислот на диэтилфосфористый натрий; ими было выяснено, что диэтилфосфористый натрий может присоединяться по карбонильной группе эфира α-кетофосфиновых кислот.

В настоящей работе описывается получение и свойства эфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты, полученных нами действием хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты, как на полные эфиры фосфористой кислоты, так и на алкилфосфористый натрий:

$$1)\quad (C_2H_5)_2NCOCl + P(OR)_3 = (C_2H_5)_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OR\end{matrix} + RCl.$$

$$2)\quad (C_2H_5)_2NCOCl + NaOP(OR)_2 = (C_2H_5)_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OR\end{matrix} + NaCl.$$

Оба метода дают примерно одинаковые выходы диэтиламидов эфиров фосфонмуравьиной кислоты. Был получен ряд эфиров, физические свойства которых представлены в таблице.

Метиловый эфир в чистом виде получить как тем, так и другим способом не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Попытка синтеза эфира диметилдиэтиламидофосфонмуравьиной кислоты

а) В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, помещалось 9,7 г триметилфосфита и к нему было прилито 10,7 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. При комнатной температуре реакция не идет. Колба нагревалась на бане, при температуре 122—125° (термометр в колбе) началось выделение хлористого метила. Температура в колбе была доведена постепенно (в течение 25—30 мин.) до 135° и удерживалась на этом уровне 1,5 часа. Выделение хлористого метила прекратилось. Содержимое колбы — прозрачная желтоватого цвета

Таблица

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_4^{25}	n_D^{25}	MR_D найдено	MR_D вычислено
1	$(C_2H_5)_2NC(=O)—P(=O)(OC_2H_5)_2$	117—119	4	1,0806	1,4470	58,67	58,23
2	$(C_2H_5)_2NC(=O)—P(=O)(OC_3H_7$-н.$)_2$	131—132	2	1,0453	1,4478	67,91	67,44
3	$(C_2H_5)_2NC(=O)—P(=O)(OC_3H_7$-изо$)_2$	114—115	1,5	1,0339	1,4430	68,01	67,44
4	$(C_2H_5)_2NC(=O)—P(=O)(OC_4H_9$-н.$)_2$	148,5—149,5	5	1,0202	1,4480	76,98	76,70
5	$(C_2H_5)_2NC(=O)—P(=O)(OC_5H_{11}$-изо$)_2$	155—155,5	4	0,9963	1,4482	86,54	85,95
6	$(C_2H_5)_2NC(=O)—P(=O)(OC_6H_{13}$-н.$)_2$	183—184,5	3,5	0,9709	1,4458	95,91	95,17

жидкость. При перегонке в вакууме из колбы Арбузова были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 30—85° при 10—11 мм } 1,5 г
Фр. II, т. кип. 70—118° при 4 мм }
Фр. III, т. кип. 119—130° при 4 мм; 4 г

Остаток в колбе 3 г; вязкая сиропообразная жидкость.

Четырехкратной фракционированной разгонкой в вакууме выделить метиловый эфир диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты не удалось. Были попытки получить метиловый эфир и через диметилфосфористый натрий, но они также окончились неудачей.

Синтез диэтилового эфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты

а) В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, помещалось 10 г триэтилфосфита и 8,2 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Колба нагревалась на бане. При температуре 140—145° началось заметное выделение хлористого этила. Реакционная колба выдерживалась при температуре 145—150° (термометр в колбе) в течение 2 час.; затем температура в колбе была доведена в течение 30 мин. до 165°. Выделение хлористого этила прекратилось. Перегонкой в вакууме из колбы Арбузова были выделены фракции:

Фр. I, т. кип. до 65° при 4 мм; 1,6 г
Фр. II, т. кип. 65—115° при 4 мм; 1,2 г
Фр. III, т. кип. 115—120° при 4 мм; 9 г

Остаток в колбе 1 г; вязкая сиропообразная желтая жидкость. Вторичная разгонка фракции с т. кип. 115—120° при 4 мм дала:

Фр. I, т. кип. до 117° при 4 мм; 1,1 г
Фр. II, т. кип. 117—119 при 4 мм; 7 г

Полученный эфир имел следующие константы: т. кип. 117—119° при 4 мм; n_D^{25} 1,4470; d_4^{25} 1,0806; выход 7 г, или 49 % от теории.

Найдено MR_D 58,67
$C_9H_{20}O_4PN$. Вычислено MR_D 58,23

Найдено %: P 13,20; 13,27
$C_9H_{20}O_4PN$. Вычислено %: P 13,12

Диэтиловый эфир диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты — бесцветная и без запаха жидкость. Растворим в органических растворителях — эфире, бензоле, бензине и др.

б) В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 5 г натрия и 150 мл бензина (с т. кип. 80—120°). При помощи капельной воронки было прилито 21,2 г диэтилфосфористой кислоты. Колба обогревалась 1 час на водяной бане. Избыток натрия удалялся, а к охлажденному раствору диэтилфосфористого натрия было прилито по каплям 20,8 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Реакция идет с выделением тепла. После того как было прилито все рассчитанное количество хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты, колба нагревалась на водяной бане в течение 1,5 часа. Осадок хлористого натрия отделялся центрифугированием. Остаток после отгонки бензина фракционировался в вакууме из колбы Арбузова. Выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 60° при 12 мм; 4 г
Фр. II, т. кип. 50—109° при 3 мм; 1,8 г
Фр. III, т. кип. 109—120° при 3 мм } 29,2 г
Фр. IV, т. кип. 120—125° при 3 мм }

Разгонка фракций III и IV

Фр. I, т. кип. до 120° при 6 мм } 3 г
Фр. II, т. кип. 120—122° при 6 мм }
Фр. III, т. кип. 122—123° при 6 мм; 24 г

Остаток 0.5 г

Полученный таким образом эфир имел: т. кип. 122—123° при 6 мм; d_4^{25} 1,0808; n_D^{25} 1,4475; выход 24 г или 65,8% от теории.

Найдено %: P 13,19; 13,18
$C_9H_{20}O_4PN$. Вычислено %: P 13,12

Синтез диизопропилового эфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты

а) В колбу Арбузова помещалось 10,4 г триизопропилфосфита и 6,7 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Колба обогревалась на масляной бане. При 165—168° (термометр в жидкости) началась реакция с выделением хлористого изопропила. Всего отогналось 3,2 г (по теории — 3,92 г). Температура бани постепенно в течение 40 мин. была доведена до 185°. Выделение хлористого изопропила прекратилось. Продукт реакции — почти бесцветная жидкость — фракционировался в вакууме. Выделены следующие фракции:

Фр. I, т, кип. до 114° при 3 мм; 1,5 г
Фр. II, т. кип. 114—120° при 3 мм; 11 г

Остаток в колбе 0,6 г

Разгонка фракций с т. кип. 114—120° при 3 мм

Фр. I, т. кип. до 113° при 1 мм; 2,5 г
Фр. II, т. кип. 113—114° при 1 мм; 7 г
Фр. III, т. кип. 114—118° при 1 мм; 0,8 г

Полученный эфир — бесцветная жидкость, без запаха, имеет следующие константы: т. кип. 113—114° при 1 мм; d_4^{25} 1,0335; n_D^{25} 1,4478; выход 7 г, или 53,7% от теории.

Найдено %: P 11,83, 11,68
$C_{11}H_{24}O_4PN$. Вычислено %: P 11,71

б) В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодьником, был получен диизопропилфосфористый натрий из 11,9 г диизопропилфосфористой кислоты и 4 г натрия (брался с избытком). В качестве растворителя служил бензин с т. кип. 80—120°. К полученному диизопропилфосфористому натрию при помощи капельной воронки было медленно прилито (в течение 20 мин.) 10 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Реакция идет с выделением тепла. После того как был прилит хлорид, колба нагревалась в течение 1,5 час. (при кипении бензина). Осадок хлористого натрия отделен центрифугированием. Остаток после отгонки бензина фракционировался в вакууме из колбы Арбузова. Выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 115° при 3 мм; 2,7 г
Фр. II, т. кип. 115—119° при 3 мм; 2,8 г
Фр. III, т. кип. 119—120° при 3 мм; 9,4 г

Остаток в колбе 0,5 г

Разгонка фракций II и III дала:

Фр. I, т. кип. до 114° при 1,5 мм; 1,5 г
Фр. II, т. кип. 114—115° при 1,5 мм; 10 г
Фр. III, т. кип. 115,5—118° при 1,5 мм; 2 г

Эфир имел следующие константы: т. кип. 114—115° при 1,5 мм; d_4^{25} 1,0339; n_D^{25} 1,4430; выход 10 г, или 51,5% от теории.

Найдено MR_D 68,01
$C_{11}H_{24}O_4PN$. Вычислено MR_D 67,44

Найдено %: P 11,88; 11,78
$C_{11}H_{24}O_4PN$. Вычислено %: P 11,71

Получение дипропилового эфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, был получен ди-н.пропилфосфористый натрий из 8,7 г дипропилфосфористой кислоты и 4 г натрия (брался в избытке). В качестве растворителя был взят бензин с т. кип. 80—120°. К раствору дипропилфосфосфористого натрия было прилито при помощи капельной воронки 7 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Реакция проходила с выделением тепла. После того как было прилито все рассчитанное количество хлорида, колба нагревалась в течение 1,5 час. при температуре кипения бензина. Хлористый натрий в коллоидном состоянии, после добавления 4—5 капель воды, выпал в осадок. Осадок отделен на вакуум-фильтре. Остаток после отгонки бензина фракционировался в вакууме из колбы Арбузова. Получено:

Фр. I, т. кип. до 130° при 2 мм; 1,8 г
Фр. II, т. кип. 130—134° при 2 мм; 10,5 г

Остаток 0,6 г

Разгонка фракции с т. кип. 130—134° при 2 мм дала:

Фр. I, т. кип. до 131° при 2 мм; 0,5 г
Фр. II, т. кип. 131—132° при 2 мм; 7,5 г
Фр. III, т. кип. 132—136° при 2 мм; 0,3 г

Полученный эфир — бесцветная, без запаха жидкость со следующими константами: т. кип. при 2 мм 131—132°; d_4^{25} 1,0453; n_D^{25} 1,4478; выход 7,5 г, или 54,8% от теории.

Найдено MR_D 67,91
$C_{11}H_{24}O_4PN$. Вычислено MR_D 67,44

Найдено %: P 11,63; 11,6
$C_{11}H_{24}O_4PN$. Вычислено %: P 11,71

Получение дибутилового эфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты

а) В колбу Арбузова помещалось 6,5 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты и 12 г трибутилфосфита. Колба нагревалась на масляной бане. При 170° началась реакция, о чем свидетельствовал отгоняющийся хлористый бутил. Хлористого бутила отогналось 4 г. Температура бани постепенно (в течение 60 мин.) была доведена до 185°. Отгонка хлористого бутила прекратилась. Продукт реакции фракционировался в вакууме. Выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 140° при 5 мм; 2,7 г
Фр. II, т. кип. 140—150° при 5 мм; 9,3 г

Остаток в колбе 1.4 г

Вторичной разгонкой фракции с т. кип. 140—150° выделены:

Фр. I, т. кип. до 148° при 5 мм; 1,5 г
Фр. II, т. кип. 148,5—149,5 при 5 мм; 7,2 г

Полученный эфир — бесцветная и без запаха жидкость со следующими константами: т. кип. 148,5—149,5° при 5 мм; d_4^{25} 1,0202; n_D^{25} 1,4480; выход 7,2 г, или 51,4% от теории.

Найдено MR_D 76,98
$C_{13}H_{28}O_4PN$. Вычислено MR_D 76,70

Найдено %: P 10,72; 10,68
$C_{13}H_{28}O_4PN$. Вычислено %: P 10,57

б) В трехгорлой колбе описанным выше методом был получен дибутилфосфористый натрий из 11,5 г дибутилфосфористой кислоты и 4 г натрия. Растворитель — бензин с т. кип. 80—120°. К раствору дибутилфосфористого натрия медленно приливался хлорангидрид диэтилкарбаминовой кислоты — 8,1 г. Реакция протекает с выделением тепла. После того как был прилит весь хлорид, колба нагревалась на водяной бане в течение 2 час. при температуре кипения бензина. Хлористый натрий в коллоидном состоянии, после добавления 0,5 мл воды, выпал в мелкокристал-

лическом состоянии. Осадок хлористого натрия отфильтровывался на вакуум-фильтре. Бензин отгонялся в вакууме, а остаток после отгонки бензина фракционировался в вакууме из колбы Арбузова. Были выделены фракции:

Фр. I, т. кип. до 148° при 5 мм; 2 г
Фр. II, т. кип. 148—150° при 5 мм } 10,5 г
Фр. III, т. кип. 150—151° при 5 мм }

Вторичной разгонкой фракций II и III выделены:

Фр. I, т. кип. до 148,5° при 5 мм; 0,7 г
Фр. II, т. кип. 149—150° при 5 мм; 9,4 г

Таким образом, полученный эфир имел следующие константы: т. кип. 149—150° при 5 мм; d_4^{25} 1,0205; n_D^{25} 1,4474; выход 9,4 г, или 53,7% от теории.

Получение диизоамилового эфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты

Диизоамилфосфористый натрий был получен описанным выше способом в среде бензина из 8,7 диизоамилфосфористой кислоты и 4 г натрия. К раствору диизоамилфосфористого натрия добавлялся по каплям хлорангидрид диэтилкарбаминовой кислоты — 5,3 г. Реакция проходит с выделением тепла. Затем колба нагревалась на водяной бане в течение 2 час. Хлористый натрий выделялся в коллоидном состоянии. После добавления 0,5 мл воды хлористый натрий выпал в мелкокристаллическом состоянии. Осадок хлористого натрия отфильтровывался на вакуум-фильтре. Бензин отгонялся в вакууме. Остаток после отгонки бензина фракционировался в вакууме из колбы Арбузова.

Фр. I, т. кип. до 150° при 5 мм; 2 г
Фр. II, т. кип. 150—162° при 5 мм; 9 г

Вторичная разгонка фракции II дала:

Фр. I, т. кип. до 155° при 4 мм; 0,5 г
Фр. II, т. кип. 155—155,5° при 4 мм; 6,5 г
Фр. III, т. кип. 156—160° при 4 мм; 0,4 г

Полученный эфир — бесцветная и без запаха жидкость — имел следующие константы: т. кип. 155—155,5° при 4 мм; d_4^{25} 0,9963; n_D^{25} 1,4482; выход 6,5 г, или 51,8% от теории.

Найдено MR_D 86,54
$C_{15}H_{32}O_4PN$. Вычислено MR_D 85,95

Найдено %: P 9,79; 9,64
$C_{15}H_{32}O_4PN$. Вычислено %: P 9,66

Получение гексилового эфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты

Описанным выше способом в среде бензина был приготовлен дигексилфосфористый натрий из 10,5 г дигексилфосфористой кислоты и 4 г натрия. К раствору дигексилфосфористого натрия было добавлено по каплям 4,4 г хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Реакция протекает о выделением тепла. Затем колба нагревалась на водяной бане в течение 2 час. при температуре кипения бензина. Осадок хлористого натрия выделялся в коллоидном состоянии. После добавления 0,5 мл воды хлористый натрий выпал в кристаллическом состоянии. Осадок хлористого натрия

отделен на вакуум-фильтре. Остаток после отгонки бензина фракционировался в вакууме из колбы Арбузова. Были получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 168° при 2,5 мм; 1,4 г
Фр. II, т. кип. 168—186° при 2,5 мм; 7,2 г

Разгонка фракции II дала:

Фр. I, т. кип. до 170° при 3,5 мм; 0,9 г
Фр. II, т. кип. 170—183° при 3,5 мм; 0,7 г
Фр. III, т. кип. 183—184,5° при 3,5 мм; 4,8 г

Полученный эфир — жидкость без цвета и запаха — имел следующие константы: т. кип. 183—184,5° при 3,5 мм; d_4^{25} 0,9709; n_D^{25} 1,4458; выход 4,8 г, или 43% от теории.

Найдено MR_D 95,91
$C_{17}H_{36}O_4PN$. Вычислено MR_D 95,17

Найдено %: P 8,96; 8,82
$C_{17}H_{36}O_4PN$. Вычислено %: P 8,88

ВЫВОДЫ

Действием хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты на триалкилфосфиты или на диалкилфосфористый натрий были получены не описанные в литературе эфиры диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты

$$(C_2H_5)_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-(OR)_2,\quad \text{где } R = C_2H_5;\ C_3H_7\text{-н.};$$

C_3H_7-изо; C_4H_9-н; C_5H_{11}-изо; C_6H_{13}-н.

Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и А. А. Дунин, ЖРХО 46, 295 (1914).
2. P. Nylen, Ber. 57, 1023 (1924); 59, 1119 (1926).
3. P. Nylen, Ber. 57, 1023 (1924).
4. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 364 (1945).
5. А. Е. Арбузов и М. М. Азановская, ДАН 58, 9, 1961 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ

ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

В то время как эфиры арилфосфинистых кислот изучены довольно подробно [1], эфиры алкилфосфинистых кислот почти совсем не описаны. Камай [2] описал ряд дифениловых эфиров алкилфосфинистых кислот. Эфиры были получены им действием хлорангидрида дифенилфосфористой кислоты на соответствующие магнийбромалкилы. Причиной того, что эфиры алкилфосфинистых кислот почти не изучены, является, повидимому, трудная доступность алкилдихлорфосфинов — исходных веществ для получения эфиров алкилфосфинистых кислот.

В 1949 г. Караш [4] разработал удобный и доступный способ получения этилдихлорфосфина действием треххлористого фосфора на тетраэтилсвинец. В 1950 г. Фокс [3] синтезировал ряд алкилдихлорфосфинов действием кадмийорганических соединений на треххлористый фосфор. Из работ А. Е. Арбузова [1] известно, что эфиры арилфосфинистых кислот обладают большой реакционной способностью и это позволило считать, что эфиры этилфосфинистой кислоты будут обладать еще большей реакционной способностью.

В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу и изучению некоторых свойств эфиров этилфосфинистой кислоты. Эфиры этилфосфинистой кислоты были получены действием соответствующих спиртов на этилдихлорфосфин в присутствии пиридина или триэтиламина:

$$C_2H_5PCl_2 + 2ROH + 2C_5H_5N = C_2H_5P(OR)_2 + 2C_5H_5N \cdot HCl.$$

Свойства полученных таким образом эфиров представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Выход в %
1	$C_2H_5P(OCH_3)_2$	73,5—74,5	225	0,9516	1,4210	32,53	32,14	35,0
2	$C_2H_5P(OC_2H_5)_2$	58—60	38	0,9207	1,4212	41,34	41,39	64,5
3	$C_2H_5P(OC_3H_7$-н.$)_2$	65—66,5	11	0,9021	1,4278	50,78	50,62	63,7
4	$C_2H_5P(OC_3H_7$-изо$)_2$	73,5—74,5	35	0,8844	1,4169	50,64	50,62	40,0
5	$C_2H_5P(OC_4H_9$-н.$)_2$	63—64	3	0,8977	1,4353	59,96	59,86	80,0
6	$C_2H_5P(OC_6H_{13}$-н.$)_2$	100—101	2	0,8875	1,4435	78,41	78,33	92,0
7	$C_2H_5P(OC_8H_{17}$-н.$)_2$	142—144	3	0,8809	1,4439	96,89	96,8	90,0
8	$C_2H_5P(OC_6H_5)_2$	115—115,5	1	1,1030	1,5650	72,57	71,13	72,5

Камай [2] приводит для дифенилового эфира этилфосфинистой кислоты данные, сильно отличающиеся от наших: т. кип. 223—225° при 11 мм; d_0^{16} 1,1923; n_D^{16} 1,5912.

Эфиры этилфосфинистой кислоты представляют собой бесцветные жидкости с характерным неприятным запахом. Запах метилового и этилового эфиров весьма сходен с запахом триметилфосфита и соответственно триэтилфосфита. Кислородом воздуха все они легко окисляются. Особенно энергично окисляются диметиловый и диэтиловый эфиры. Будучи налиты на фильтровальную бумагу, они на воздухе воспламеняются. Поэтому все операции с эфирами производились в атмосфере углекислого газа.

Как можно было предполагать, эфиры этилфосфинистой кислоты оказались весьма реакционноспособными. Как производные трехвалентного фосфора они реагируют с одноиодистой медью. Соединение одноиодистой меди с диметиловым эфиром состава $C_2H_5P(OCH_3)_2 \cdot CuJ$ имело т. пл. 160—161°, с диэтиловым эфиром $C_2H_5P(OC_2H_5)_2 \cdot CuJ$ — т. пл. 167—168°. Комплексные соединение с н. пропиловым эфиром $C_2H_5P(OC_3H_7\text{-н.})_2 \cdot CuJ$ и фениловым эфиром $C_2H_5P(OC_6H_5)_2 \cdot CuJ$ представляли некристаллизующиеся сиропообразные жидкости.

Эфиры этилфосфинистой кислоты чрезвычайно энергично присоединяют серу с образованием эфиров этилтиофосфиновой кислоты:

$$C_2H_5P(OR)_2 + S = C_2H_5\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OR)_2.$$

Таким образом, были получены эфиры, представленные в табл. 2.

Этилдихлорфосфин также присоединяет серу. Как известно, эта реакция проводилась при нагревании этилдихлорфосфина с серой в запаянных трубках [5].

Нами было найдено, что в присутствии небольшого количества хлористого алюминия реакция присоединения происходит весьма энергично при комнатной температуре с выделением большого количества тепла. Так, при присыпании 0,1 г хлористого алюминия к смеси 6,2 г этилдихлорфосфина и 1,5 г серы температура поднимается до 154°.

Полученные эфиры этилтиофосфиновой кислоты представляли собой жидкости с характерным запахом, дымящие на воздухе.

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в С°	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D вычислено	MR_D найдено	Выход в %
1	$C_2H_5\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	80,5—81	10	1,0356	1,4558	47,84	47,82	74,0
2	$C_2H_5\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_3H_7\text{-н.})_2$	69—70	1,5	1,0005	1,4622	57,08	57,80	56,5
3	$C_2H_5\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_6H_5)_2$	144—144,5	1	1,1811	1,5772	77,58	78,08	65,8
4	$C_2H_5\underset{\underset{S}{\|}}{P}Cl_2$	88,5—89	46	1,3550	1,5440	36,56	37,97	71,0

При действии галоидопроизводных эфиры этилфосфинистой кислоты легко претерпевают перегруппировку А. Е. Арбузова. В качестве примеров нами были проведены следующие реакции: реакция этилового эфира с иодистым этилом и бромистым бутилом, н. пропилового эфира с иодистым н. пропилом, метилового, этилового и пропилового эфиров с четыреххлористым углеродом (Камай [6]), этилового и пропилового эфиров с хлоруксусным эфиром (А. Е. Арбузов и Дунин [7]).

Константы полученных соединений приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Выход в %
1	$(C_2H_5)_2P(=O)OC_2H_5$	87—88	12	0,9983	1,4353	39,27	39,13	77,0
2	$C_2H_5P(=O)(н.C_4H_9)(OC_2H_5)$	106—108	10	0,9939	1,4382	47,09	48,36	25,7
3	$C_2H_5P(=O)(OC_3H_7\text{-н.})(н.C_3H_7)$	104—105	8	0,9657	1,4370	48,35	48,37	30,0
4	$C_2H_5P(=O)(CCl_3)(OCH_3)$	80—81	2,5	1,4174	1,4889	45,92	44,50	21,4
5	$C_2H_5P(=O)(CCl_3)(OC_2H_5)$	83—84	1,5	1,3476	1,4819	50,66	49,11	22,1
6	$C_2H_5P(=O)(CCl_3)(OC_3H_7\text{-н.})$	88—89	1,5	1,2790	1,4674	55,03	53,73	35,0
7	$C_2H_5P(=O)(OC_2H_5)(CH_2COOC_2H_5)$	96—96,5	1	1,0935	1,4443	50,84	50,02	65,0
8	$C_2H_5P(=O)(OC_3H_7\text{-н.})(CH_2COOC_2H_5)$	104—105	1	1,0649	1,4420	55,45	54,64	56,0

Хлорангидрид диэтилкарбаминовой кислоты реагирует с эфирами этилфосфинистой кислоты. В результате получаются эфиры диэтиламида этилфосфонмуравьиной кислоты по уравнению:

$$C_2H_5P(OR)_2 + (C_2H_5)_2NCOCl = C_2H_5P(=O)(OR)CON(C_2H_5)_2 + RCl.$$

Свойства полученных соединений представлены в табл. 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение эфиров этилфосфинистой кислоты

1. Диметиловый эфир этилфосфинистой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой,

Таблица 4

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Выход в %
1	$C_2H_5OP(=O)(C_2H_5)CON(C_2H_5)_2$	106—107	1,5	1,0535	1,4625	57,69	56,59	53,5
2	$н.C_3H_7OP(=O)(C_2H_5)CON(C_2H_5)_2$	109—110	1	1,0341	1,4597	62,20	61,21	45,6

помещалось 11,9 г метилового спирта, 40,5 триэтиламина (2,5 г избытка) и 200 мл эфира. При охлаждении снегом и энергичном перемешивании было прибавлено по каплям 24,5 г этилдихлорфосфина (т. кип. 112—114°). Во время реакции пропускался ток сухой углекислоты. После прибавления хлорида перемешивание продолжалось еще 1 час. После отфильтровывания солянокислого триэтиламина фильтрат по удалении эфира перегонялся в вакууме. Была получена фракция с т. кип. 35—80° при 213 мм. После двух перегонок была выделена фракция с т. кип. 73,5—74,5° при 225 мм в количестве 8 г, или 30% от теории.

Метиловый эфир этилфосфинистой кислоты представляет собой бесцветную подвижную жидкость, обладающую запахом, напоминающим запах триметилфосфита. На воздухе эфир воспламеняется. Поэтому все операции, начиная с получения эфира и кончая определением констант, проводились в атмосфере углекислоты. Эфир имел следующие константы: d_4^{20} 0,9515; n_D^{20} 1,4210; найдено MR_D 32,53; вычислено для $C_4H_{11}O_2P$ RM_D 32,14.

Анализ на фосфор эфиров фосфинистой кислоты, вследствие их легкой окисляемости, не дает при проведении обычными методами устойчивых результатов. Нами анализ проводился в следующих условиях: навеска вещества бралась в ампулку с очень тонкими стенками. Капилляр ампулы запаивался. Ампула помещалась в толстостенную трубку для анализа по Кариусу, куда наливалась смесь 2 мл азотной кислоты (d 1,5) и 8—10 мл серной кислоты (d 1,84). Трубка запаивалась и охлаждалась. Энергичным встряхиванием трубки ампула с веществом разбивалась, трубка нагревалась в печи 10—12 час. до 250—300°. В дальнейшем анализ проводился по методу Неймана. При таком видоизменении получались хорошие результаты.

Найдено %: P 25,02; 24,98
$C_4H_{11}O_2P$. Вычислено %: P 25,35

2. Диэтиловый эфир этилфосфонистой кислоты. Все операции проводились в атмосфере углекислоты, как и в приготовлении всех последующих эфиров этилфосфинистой кислоты. Из 17,7 г этилового спирта, 25,2 г этилдихлорфосфина и 31,2 г пиридина в среде эфира после операций, описанных при получении диметилового эфира, было получено 20 г, или 64,3% от теории диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты, со следующими константами: т. кип. 58—60° при 38 мм; d_4^{20} 0,9275; n_D^{20} 1,4212; найдено MR_D 41,34; вычислено для $C_6H_{15}O_2P$ MR_D 41,31.

Найдено %: P 20,52; 20,35
$C_6H_{15}O_2P$. Вычислено %: P 20,65

Эфир представляет собой бесцветную жидкость с запахом, напоминающим триэтилфосфит. Будучи налит на фильтровальную бумагу, загорается с выделением большого количества дыма.

3. **Ди-н. пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты.** Из 30,1 г н. пропилового спирта, 43 г пиридина и 33 г этилдихлорфосфина были получены следующие фракции:

Фр. I т. кип. 35—60° при 11 мм; 4,1 г
Фр. II т. кип. 60—65° при 11 мм; 1,2 г
Фр. III т. кип. 65—75° при 11 мм; 34 г

Остаток 3,8 г

После разгонки фракций II и III был получен дипропиловый эфир этилфосфинистой кислоты в количестве 28 г, или 63,7% от теории, со следующими константами: т. кип. 65—66 при 11 мм; d_4^{20}, 0,9021; n_D^{20} 1,4278; найдено MR_D 50,78; вычислено для $C_8H_{19}O_2P$ MR_D 50,62.

Найдено %: P 17,37; 17,36
$C_8H_{19}O_2P$. Вычислено %: P 17,40

4. **Диизопропиловый эфир этилфосфинистой кислоты.** Из 20,5 г изопропилового спирта, 30,6 г триэтиламина и 22 г этилдихлорфосфина в среде эфира были получены после разгонки продукта реакции следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 35—62° при 45 мм; 2,5 г
Фр. II, т. кип. 62—77° при 45 мм; 2,1 г
Фр. III, т. кип. 74—83° при 35 мм; 20,0 г

Остаток 3 г

При перегонке фракций II и III был получен диизопропиловый эфир этилфосфинистой кислоты в количестве 11 г, или 36% от теории, со следующими константами: т. кип. 73,5—74,0° при 35 мм; d_4^{20} 0,8844; n_D^{20} 1,4169; найдено MR_D 50,64; вычислено для $C_8H_{19}O_2P$ MR_D 50,62.

Найдено %: P 17,58; 17,45
$C_8H_{19}O_2P$. Вычислено %: P 17,40

5. **Ди-н. бутиловый эфир этилфосфинистой кислоты.** Из 39,7 г н. бутилового спирта, 45 г пиридина и 35,1 г этилдихлорфосфина в среде эфира были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 35—63° при 3 мм; 4 г
Фр. II, т. кип. 63—80° при 3 мм; 48 г

Остаток 4,5 г

Из фракции II при перегонке была выделена фракция дибутилового эфира этилфосфинистой кислоты в количестве 44 г, или 79,4% от теории, со следующими константами: т. кип. 63—63,5° при 3 мм; d_4^{20} 0,8977; n_D^{20} 1,4353; найдено MR_D 59,96; вычислено для $C_9H_{21}O_2P$ MR_D 59,86.

Найдено %: P 15,20; 15,16
$C_9H_{21}O_2P$. Вычислено %: P 15,04

Эфир представляет собой жидкость, не смачивающую стекло, со своеобразным запахом.

6. **Ди-н.гексиловый эфир этилфосфинистой кислоты.** Из 36,2 г нормально гексилового спирта, 30 г пиридина и 23,2 этилдихлорфосфина в среде эфира были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 35— 99° при 2 мм; 0,5 г
Фр. II, т. кип. 99—102° при 2 мм; 44,5 г

Остаток 0,3 г

После второй разгонки был получен дигексиловый эфир этилфосфинистой кислоты в количестве 43 г, или 92% от теории, со следующими константами: т. кип. 100—101° при 2 мм; d_4^{20} 0,8875; n_D^{20} 1,4435; найдено MR_D 78,41; вычислено для $C_{14}H_{31}O_2P$ MR_D 78,33.

Найдено %: P 11,78; 11,69
$C_{14}H_{31}O_2P$. Вычислено %: P 11,82

Эфир представляет жидкость, не смачивающую стекло.

7. Ди-н.октиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Из 32 г октилового спирта, 25 г триэтиламина и 15 г этилдихлорфосфина были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 70—138° при 3 мм; 2,1 г
Фр. II, т. кип. 138—146° при 3 мм; 31 г

Остаток 3 г

Из фракции II после разгонки был выделен диоктиловый эфир этилфосфинистой кислоты в количестве 29 г, или 90% от теории, со следующими константами: т. кип. 142—144° при 3 мм; d_4^{20} 0,8809; n_D^{20} 1,4489; найдено MR_D 96,89; вычислено для $C_{18}H_{39}O_2P$ MR_D 96,80.

Найдено %: P 9,64; 9,72
$C_{18}H_{39}O_2P$. Вычислено %: P 9,74

Эфир не смачивает стекло.

8. **Дифениловый эфир этилфосфинистой кислоты.** Из 31,8 г фенола, 28,8 г пиридина и 22,2 г этилдихлорфосфина в среде эфира после обычной обработки и разгонки остатка после отгонки эфира были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 116° при 1,5 мм; 1,5 г
Фр. II, т. кип. 116—120° при 1,5 мм; 32 г
Фр. III, т. кип. 120—124° при 1,5 мм; 0,3 г

Остаток 2 г

Из фракции II после разгонки был получен фениловый эфир этилфосфинистой кислоты в количестве 30 г, или 72,5% от теории, в виде бесцветной жидкости со следующими константами: т. кип. 115—115,5 при 1 мм; n_D^{20} 1,5660; d_4^{20} 1,1050; найдено MR_D 72,57; вычислено для $C_{14}H_{15}O_2P$ MR_D 71,13.

Найдено %: P 12,65; 12,68
$C_{14}H_{15}O_2P$. Вычислено %: P 12,58

Присоединение серы к эфирам этилфосфинистой кислоты

1. Присоединение серы к диэтиловому эфиру этилфосфинистой кислоты. В трехгорлую колбу емкостью 30 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода углекислоты, помещалось 5,7 г диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты и 10 мл бензола. К бензольному раствору небольшими порциями присыпалась тонко растертая сера (1,23 г). Присоединение серы происходило чрезвычайно энергично. После перегонки продукта реакции в вакууме получены фракции:

Фр. I, т. кип. 50—80° при 10 мм; 0,5 г
Фр. II, т. кип. 80—82° при 10 мм; 5,2 г

При вторичной перегонке фракции II был получен этиловый эфир этилтиофосфиновой кислоты в количестве 5,1 г, или 74% от теории, со следующими константами: т. кип. 80,5—81,0° при 10 мм; d_4^{20} 1,0356; n_D^{20} 1,4558; найдено MR_D 47,82; вычислено для $C_6H_{15}O_2PS$ MR_D 47,84.

Найдено %: S 17,62; 17,50
$C_6H_{15}O_2PS$. Вычислено %: S 17,57

Эфир представляет бесцветную, легко подвижную жидкость с запахом скипидара, на воздухе дымит.

2. Присоединение серы к ди-н.пропиловому эфиру этилфосфинистой кислоты. В реакцию взято 4,2 г ди-н.пропилового эфира этилфосфинистой кислоты, 10 мл бензола и 0,76 г серы. Реакция протекает энергично. При перегонке получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 66° при 1,5 мм; 0,6 г
Фр. II, т. кип. 66—69° при 1,5 мм; 3,6 г

Остаток 0,5 г

При второй перегонке был выделен ди-н.пропиловый эфир этилтиофосфиновой кислоты в количестве 2,8 г (56,5% от теории) в виде бесцветной жидкости со скипидарным запахом, дымящей на воздухе: т. кип. 69—70° при 1,5 мм; d_4^{20} 1,0005; n_D^{20} 1,4622; найдено MR_D 57,80; вычислено для $C_8H_{19}O_2PS$ MR_D 57,08.

Найдено %: P 14,8; 14,72; S 15,05; 15,15
$C_8H_{19}O_2PS$. Вычислено %: P 14,75; S 15,2

3. Действие серы на дифениловый эфир этилфосфинистой кислоты. В реакцию бралось 4,3 г дифенилового эфира этилфосфинистой кислоты и 0,6 г серы. В отличие от алифатических эфиров этилфосфинистой кислоты на холоду реакция не идет. Колба нагревалась; при 40° началась реакция. Температура самопроизвольно поднялась до 120°. Вся взятая в реакцию сера присоединилась. При перегонке выделены фракции в количестве 3,4 г, или 69,5% от теории, со следующими константами: т. кип. 144—145° при 1 мм; d_4^{20} 1,1811; n_D^{20} 1,5771; найдено MR_D 78,08; вычислено для $C_{14}H_{15}O_2PS$ MR_D 77,58.

Найдено %: S 11,36; 11,42; P 11,02; 11,18
$C_{14}H_{15}O_2PS$. Вычислено %: S 11,5; P 11,12

4. Присоединение серы к этилдихлорфосфину. Реакция проводилась в токе CO_2. Взято 6,2 г этилдихлорфосфина и 1,5 г серы. Реакции не наблюдалось. При нагревании до 114° сера растворилась, но при охлаждении снова выпала. После внесения при комнатной температуре 0,1 г хлористого алюминия в смесь хлорфосфина с серой началась энергичная реакция и температура поднялась до 154°. Жидкость в колбе потемнела. При перегонке была получена фракция в количестве 5,5 г, или 71% от теории, со следующими константами: т. кип. 88,5—89° при 46 мм; d_4^{20} 1,3550; n_D^{20} 1,5440; найдено MR_D 37,97; вычислено для $C_2H_5PSCl_2$ MR_D 36,56.

Найдено %: Cl 43,52; 43,68
$C_2H_5PSCl_2$. Вычислено %: Cl 43,55

Этилтиодихлорфосфин — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, дымящая на воздухе.

Действие однойодистой меди на эфиры этилфосфинистой кислоты

1. Действие на диметиловый эфир этилфосфинистой кислоты. В пробирку с трубкой для ввода углекислоты помещалось 1,5 г метилового эфира этилфосфинистой кислоты и постепенно вносилась однойодистая

медь (2,3 г). Температура при этом поднялась до 75°, но не вся иодистая медь растворилась. Пробирка была нагрета до 140—150°, до полного растворения иодистой меди. Продукт реакции сразу же закристаллизовался. После перекристаллизации из спирта т. пл. 160—161°.

Найдено %: P 10,08; 9,90
$C_4H_{11}O_2P \cdot CuJ$. Вычислено %: P 9,93

2. Действие на диэтиловый эфир этилфосфинистой кислоты одноиодистой меди. При присыпании 2,9 г одноиодистой меди к 2,3 г эфира температура поднялась до 77°. Пробирка была нагрета до 140—150°. Полученное кристаллическое вещество после перекристаллизации из спирта имело т. пл. 167—168°.

Найдено %: P 9,17; 9,12
$C_6H_{15}O_2P \cdot CuJ$. Вычислено %: P 9,11

3. Действие одноиодистой меди на ди-н.пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты. При прибавлении 2,0 г одноиодистой меди к 1,9 г эфира температура поднялась до 50°. Пробирка нагрета до 140—150°. По охлаждении получается густая некристаллизующаяся сиропообразная жидкость.

4. Действие одноиодистой меди на дифениловый эфир этилфосфинистой кислоты. К 5 г дифенилового эфира этилфосфинистой кислоты было присыпано 3,8 г CuJ. Температура поднялась на 7°. При нагревании до 150° почти вся соль меди растворилась. По охлаждении получается густая некристаллизующаяся сиропообразная жидкость.

Действие галоидопроизводных на эфиры этилфосфинистой кислоты

1. Действие иодистого этила на этиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Реакция, как и в последующих опытах, проводилась в токе углекислоты. В колбу помещалось 5,2 г эфира и 0,5 г иодистого этила. При нагревании до 50° содержимое колбы помутнело от выделения кристаллов. При нагревании до 104—105° началась реакция и, несмотря на отсутствие подогрева, температура в колбе поднялась до 140°. Жидкость стала прозрачной и окрасилась в цвет иода. При перегонке была получена фракция с т. кип. 84—86° при 10 мм (4,8 г). При вторичной перегонке был получен этиловый эфир диэтилфосфиновой кислоты в количестве 4,0 г (77 % от теории) со следующими константами: т. кип. 87—88° при 12 мм; d_4^{20} 0,9983; n_D^{20} 1,4553; найдено MR_D 39,27; вычислено для $C_6H_{15}O_2P$ MR_D 39,13.

Найдено %: P 20,57; 20,61
$C_6H_{15}O_2P$. Вычислено %: P 20,65

2. Действие бромистого бутила на этиловый эфир этилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 3 г эфира и 2,8 г бромистого бутила. Выделение бромистого этила началось при 102—105°. Под конец температура была доведена до 150° и при ней выдерживалось нагревание в течение 40 мин. После трех перегонок был выделен этиловый эфир этилбутилфосфиновой кислоты в количестве 0,8 г со следующими константами: т. кип. 106—108° при 10 мм; n_D^{20} 1,4382; d_4^{20} 0,9932; найдено MR_D 47,09; вычислено для $C_8H_{19}O_2P$ MR_D 48,36.

Найдено %: P 17,15; 17,31
$C_8H_{19}O_2P$. Вычислено %: P 17,40

3. Действие иодистого пропила на н.пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 3 г эфира и 0,6 г иодистого пропила. Реакция началась при 116—118° и, несмотря на прекращение нагре-

вания, температура поднялась до 145°. Колба нагревалась затем при 150° полчаса. После двух перегонок был выделен пропиловый эфир этилпропилфосфиновой кислоты в количестве 1,09 г со следующими константами: т. кип. 104—105° при 8 мм; d_4^{20} 0,9657; n_D^{20} 0,4370; найдено MR_D 48,35; вычислено для $C_8H_{19}O_2P$ MR_D 48,37.

Найдено %: P 17,19; 17,12
$C_8H_{19}O_2P$. Вычислено %: P 17,40

4. Действие четыреххлористого углерода на метиловый эфир этилфосфинистой кислоты. В колбу помещалось 3,1 г эфира и осторожно при перемешивании прикапывался четыреххлористый углерод (4 г). Реакция протекает очень энергично. Скорость прикапывания регулировалась так, чтобы температура в колбе не превышала 50—60°; по окончании прикапывания колба нагревалась на водяной бане 20 мин. При разгонке получен метиловый эфир этилтрихлорметилфосфиновой кислоты в количестве 1,3 г со следующими константами: т. кип. 80—81° при 2,5 мм; d_4^{20} 1,4174; n_D^{20} 1,4889; найдено MR_D 45,92; вычислено для $C_4H_8O_2PCl_3$ MR_D 44,50.

Найдено %: P 14,02; 14,00
$C_4H_8O_2PCl_3$. Вычислено %: P 13,98

Эфир представляет бесцветную подвижную жидкость.

5. Действие четыреххлористого углерода на этиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Из 4,3 г этилового эфира и 4,5 г четыреххлористого углерода после перегонки было выделено 1,6 г этилового эфира этилтрихлорметилфосфиновой кислоты в виде бесцветной жидкости с т. кип. 83—84° при 1,5 мм; d_4^{20} 1,3476; n_D^{20} 1,4819; найдено MR_D 50,66; вычислено для $C_5H_{10}O_2PCl_3$ MR_D 49,11.

Найдено %: P 13,15; 13,0
$C_5H_{10}O_2PCl_3$. Вычислено %: P 12,97

6. Действие четыреххлористого углерода на н.пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Из 4,0 г эфира и 3,5 г четыреххлористого углерода после энергичной реакции (температура во время реакции удерживалась в пределе 60—70°) было получено 2,1 г н.пропилового эфира этилтрихлорметилфосфиновой кислоты в виде густой бесцветной жидкости со следующими константами: т. кип. 88—89° при 1,5 мм; d_4^{20} 1,2790; n_D^{20} 1,4674; найдено MR_D 55,03; вычислено для $C_6H_{12}O_2PCl_3$ MR_D 53,73.

Найдено %: P 12,35; 12,5
$C_6H_{12}O_2PCl_3$. Вычислено %: P 12,26

7. Действие этилового эфира хлоруксусной кислоты на этиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Взято в реакцию 3,7 г этилового эфира этилфосфинистой кислоты и 4,5 г этилового эфира хлоруксусной кислоты. Колба нагревалась на бане; при температуре в колбе 103—104° началась реакция и температура в колбе поднялась до 145°. Температура бани была поднята до 150° и выдерживалась при этой температуре полчаса. Выделение хлористого этила прекратилось. При разгонке было получено 3,8 г фракции с т. кип. 96—98° при 1 мм; при второй разгонке был выделен этиловый эфир этилкарбэтоксиметилфосфиновой кислоты в количестве 3,3 г (65% теории) со следующими константами: т. кип. 96—96,5° при 1 мм; d_4^{20} 1,0935; n_D^{20} 1,4443; найдено MR_D 50,84; вычислено для $C_8H_{17}O_4P$ MR_D 50,02.

Найдено %: P 15,1; 15,12
$C_8H_{17}O_4P$. Вычислено %: P 14,9

Эфир представляет бесцветную жидкость с приятным запахом.

8. **Действие этилового эфира хлоруксусной кислоты на н.пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты.** В реакцию взято 4 г н. пропилового эфира этилфосфинистой кислоты и 2,8 г этилового эфира хлоруксусной кислоты. Реакция началась при нагревании, при температуре в колбе 105—106° и температура быстро поднялась до 145°. Колба затем нагревалась при 150° полчаса. После разгонки было получено 2,8 г, или 56% от теории, н.пропилового эфира этилкарбэтоксиметилфосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 104—105° при 1 мм; d_4^{20} 1,0649; n_D^{20} 1,4420; найдено MR_D 55,45; вычислено для $C_9H_{19}O_4P$ MR_D 54,64.

Найдено %: P 13,8; 13,75
$C_9H_{19}O_4P$. Вычислено %: P 13,95

Эфир представляет бесцветную жидкость с приятным запахом.

Действие хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты на эфиры этилфосфинистой кислоты

1. **Действие хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты на этиловый эфир этилфосфинистой кислоты.** Реакция проводилась в атмосфере углекислоты. В реакцию взято 3,3 г эфира и 3 г хлорангидрида. Реакция началась при нагревании при 74—76° с выделением хлористого этила. Баня была в течение часа доведена до 150° и поддерживалась при этой температуре 40 мин. После перегонки была получена фракция с т. кип. 108—111° при 2,5 мм в количестве 2,6 г. После второй перегонки был получен этиловый эфир диэтиламида этилфосфонмуравьиной кислоты в количестве 1,8 г со следующими константами: т. кип. 106—107° при 1,5 мм; d_4^{20} 1,0535; n_D^{20} 1,4625; найдено MR_D 56,59; вычислено для $C_9H_{20}O_3PN$ MR_D 57,69.

Найдено %: P 13,95; 13,91
$C_9H_{20}O_3PN$. Вычислено %: P 14,03

Полученное соединение представляет бесцветную жидкость без запаха.

2. **Действие хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты на н.пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты.** В реакцию было взято 4,5 г эфира и 3,4 г хлорангидрида. Реакция началась при 104°, при этом температура поднялась до 140°. Колба нагревалась полчаса при 140—145°. После перегонки было получено 3,5 г фракции с т. кип. 110—114° при 1 мм. После вторичной разгонки был получен н.пропиловый эфир диэтиламида этилфосфонмуравьиной кислоты в количестве 2,7 г со следующими константами: т. кип. 109—110° при 1 мм; d_4^{20} 1,0341; n_D^{20} 1,4597; найдено MR_D 62,20; вычислено для $C_{10}H_{22}O_3PN$ MR_D 61,21.

Найдено %: P 13,23; 13,33
$C_{10}H_{22}O_3PN$. Вычислено %: P 13,19

Эфир представляет бесцветную легко подвижную жидкость.

ВЫВОДЫ

1. Действием на этилдихлорфосфин спиртами в присутствии пиридина или триэтиламина синтезированы не описанные в литературе диметиловый, диэтиловый, ди-н.пропиловый, диизопропиловый, ди-н.бутиловый, дигексиловый, диоктиловый и дифениловый эфиры этилфосфинистой кислоты.

2. Эфиры этилфосфинистой кислоты как производные трехвалентного фосфора весьма склонны к реакциям присоединения; они легко присоединяют серу, дают комплексные соединения с одноиодистой медью и о ень легко окисляются.

3. Установлено, что этилдихлорфосфин присоединяет серу в присутствии катализатора — трeххлористого алюминия.

4. Изучены реакции перегруппировки эфиров этилфосфинистой кислоты под влиянием галоидных алкилов, четыреххлористого углерода, этилового эфира хлоруксусной кислоты, хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты. Реакция протекает по схеме перегруппировки А. Е. Арбузова.

5. Синтезированы впервые эфиры тиофосфиновых кислот, эфиры диалкилфосфиновых кислот, эфиры этилтрихлорметилфосфиновой кислоты, эфиры этилкарбэтоксиметилфосфиновой кислоты, эфиры диэтиламида этилфосфонмуравьиной кислоты.

Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, Диссертация, Казань (1914); А. Е. Арбузов, ЖРХО 42, 395 (1910); А. Е. Арбузов, ЖОХ 4, 898 (1934); А. Е. Арбузов, Гильм Камай, О. Н. Белороссова, ЖОХ 15, 766 (1945); А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН 167 (1945); З. Л. Хисамова и Гильм Камай, ЖОХ, 7, 1162 (1950) и др.
2. Гильм Камай и Е. А. Герасимова, Труды КХТИ 15, 26 (1950).
3. R. B. Fox, J. Am. Chem. Soc. 9, 4147 (1950).
4. M. S. Kharasch, E. V. Jensen a. S. Weinhouse, J. Am. Chem. Soc. 14, 429 (1949).
5. F. Guichard, Ber. 32, 1572 (1899).
6. Гильм Камай и Л. П. Егорова, ЖОХ 16, 1521 (1946); ДАН 55, 223 (1947); Гильм Камай, ЖОХ 18, 440 (1948).
7. А. Е. Арбузов и А. А. Дунин, ЖРХО 46, 295 (1914).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ НАУК

1952, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ, ФОСФОРНОЙ, ТИОФОСФОРНОЙ И БОРНОЙ КИСЛОТ

В ряде работ Штаудингером с сотрудниками [1] было найдено, что существует прямая зависимость между вязкостью разбавленных растворов органических линейных молекул и длиной их цепи. Для основномолекулярных растворов парафинов эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$\eta_{\text{уд.}}\,(1{,}4\%) = n \cdot y,$$

где $\eta_{\text{уд.}}$ — удельная вязкость; n — число звеньев в цепи и y — удельная вязкость одного члена цепи в данном растворителе (в бензоле равняется $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ и в четыреххлористом углероде $1{,}5 \cdot 10^{-3}$) [2]. Пользуясь этой зависимостью, Штаудингер в ряде исследований сделал выводы о конфигурации органических молекул в разбавленных растворах. Так, по измерениям вязкости Штаудингером было найдено, что высшие жирные кислоты в растворах представлены вытянутыми удвоенными молекулами [3]:

```
                 O . . . H—O
                //          \
CH3(CH2)n — C                C — (CH2)n CH3,
                \           //
                 OH . . . . O
```

вторичные и третичные амины [4] присутствуют в растворах не в виде форм (I) и (II), а имеют вытянутую форму (III) и (IV):

```
          CH2(CH2)nCH3               CH2(CH2)nCH3
         /                          /
H — N                              N—CH2(CH2)nCH3
         \                          \
          CH2(CH2)nCH3               CH2(CH2)nCH3
              (I)                        (II)
```

```
CH3(CH2)nCH2 — N — CH2(CH2)nCH3     CH3(CH2)nCH2N — CH2(CH2)nCH3
               |                                  \
               H                                   CH2(CH2)nCH3
             (III)                                (IV)
```

Подобная же вытянутая форма молекул была найдена Штаудингером для ангидридов кислот [5], эфиров двухосновных кислот [6] и эфиров глицерина [7] [форма (VI), а не (V)]:

```
CH2 — O — CO — (CH2)nCH3                            CH2 — OCO(CH2)nCH3
|                                                   |
CH — O — CO — (CH2)nCH3         CH3 — (CH2)nCOO — CH
|                                                   |
CH2 — O — CO — (CH2)nCH3                            CH2 — OCO(CH2)nCH3
          (V)                                            (VI)
```

В наших предыдущих работах [8] было выяснено, что парахор може дать представление о форме расположения цепей в некоторых типах орга нических соединений. Так, по данным парахоров в эфирах фосфористо кислоты из трех эфирных цепей лишь две из них располагаются парал лельно друг другу (VII) [9,12]. Подобная же картина имеет место в эфирах борной кислоты (VIII) [10] и у третичных аминов (IX) [11]:

(VII) (VIII) (IX) (X)

Парахор же указывает, что в эфирах фосфорной кислоты (X) и тиофосфор ной кислоты [12] все три цепи располагаются параллельно друг другу. Представляло интерес сопоставить выводы из данных парахоров с таковыми, сделанными на основании измерения вязкости. Для третичных аминов [11] данные измерения парахоров и вискозиметрических [4] измерений дали сходящиеся результаты.

В настоящем сообщении приводятся результаты вискозиметрических измерений, полученные нами для эфиров фосфористой, фосфорной, тиофос форной и борной кислот. Для измерения были выбраны эфиры с доста точно длинной эфирной цепью. Результаты, полученные для эфиров фосфористой кислоты, приведены в табл. 1.

Сопоставление значений $\eta_{уд.}$ (1,4%) и Z_η, найденных экспериментально с таковыми, вычисленными для параллельного расположения лишь двух цепей (—P=) и всех трех цепей (P≡), с очевидностью показывает, что по данным вязкости в триалкилфосфитах, в разбавленных растворах расположены параллельно лишь две цепи, что согласуется с данными парахоров.

Данные измерения вязкости эфиров борной кислоты суммированы в табл. 2.

В случае эфиров борной кислоты данные вязкости указывают опреде ленно на вытянутую форму молекулы боратов и параллельное расположе ние лишь двух эфирных цепей, что согласуется с данными парахоров Результаты измерения вязкости эфиров фосфорной и тиофосфорной кис лот представлены в табл. 3.

Как показывают данные табл. 3, значения $\eta_{уд.}$ (1,4%) и Z_η указываю на вытянутую форму молекул эфиров фосфорной и тиофосфорной кис лот в разбавленных растворах и таким образом находятся в противоречи с данными парахоров для этих соединений, по которым взаимодействую между собой все три эфирные цепи эфиров. Несоответствие выводов о структуре эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот на основании данны парахоров и вязкости делает желательным дальнейшее исследовани вопроса о том, на что́ указывают поправки на параллельность при анализ данных парахоров и что́ дает измерение вязкости молекулы с разветвлен ной структурой.

Результаты многочисленных работ Штаудингера с сотрудниками ука зывают, что молекулы в растворах по данным вязкости имеют вытянуту форму молекул. Данные Штаудингера [13] о том, что пиридиновая сол

Таблица 1

Вещество	Растворитель	Концентрация в %	$\eta_{уд.}(1,4\%) \cdot 10^{-3}$			$Z_\eta \cdot 10^{-4}$ *		
			найдено при 20°	вычислено для		найдено при 20°	вычислено для	
				$-P=$	$P\equiv$		$-P=$	$P\equiv$
Триоктилфосфит	C_6H_6	2,85 2,48 4,97	28,4 28,8 26,0	24,7	13,0	20,3 20,6 18,6	17,7	9,3
То же	CCl_4	2,31 3,19	30,9 33,0	28,5	15,0	22,1 23,5	20,5	10,8
Тринонилфосфит	C_6H_6	2,93 3,64	25,8 23,9	27,3	14,3	18,4 17,0	19,5	10,2
То же	CCl_4	2,77 3,91	28,3 31,3	31,5	16,5	20,2 22,3	22,7	11,9
Тридецилфосфит	C_6H_6	2,88 3,69	29,8 26,3	29,9	15,6	21,3 18,8	21,4	11,6
То же	CCl_4	2,76 3,32	37,4 40,3	34,5	18,0	26,8 28,8	24,8	13,0
Трицетилфосфит	C_6H_6	3,8	40,6	45,5	23,4	29,0	32,5	16,7
То же	CCl_4	3,5	51,6	52,5	27,0	36,8	37,8	19,4

* Z_η вычисляется не для основномолярных растворов, а для раствора концентрации $g/L \cdot K_{экв.}$ (для бензола $0,93 \cdot 10^{-4}$, для CCl_4 $1,08 \cdot 10^{-4}$).

диоктилуксусной кислоты имеет структуру (XI) невытянутой формы, в противоположность эфиру диоктилуксусной кислоты, который имеет вытянутую форму (XII)*, не являются достаточно убедительными, так как в обоих случаях цепи имеют одинаковую длину (17 членов)**:

```
CH3(CH2)6CH2          O            CH — CH
            \         |           //      \\
             CH — C — O — NH              CH
            /                 \           /
CH3(CH2)6CH2                   CH = CH
                    (XI)
```

```
CH3(CH2)6CH2 — C — CH2(CH2)6CH3
               |
               CO
               |
               O
               |
               NH
             /    \\
           CH      CH
           ||      |
           CH      CH
             \    //
               CH
              (XII)
```

* В формуле XII вместо пиридинового остатка углеводородный радикал.
** Если считать в цепи все атомы пиридинового кольца.

Таблица 2

Вещество	Растворитель	Концентрация в %	$\eta_{уд.}$ (1,4%) · 10^{-3} найдено при 20°	$\eta_{уд.}$ вычислено для —В=	$\eta_{уд.}$ вычислено для В≡	$Z_\eta \cdot 10^{-4}$ найдено при 20°	Z_η вычислено для —В=	Z_η вычислено для В≡
Тригептилборат	C_6H_6	2,86 4,63	23,2 26,3	22,1	11,7	16,6 18,8	15,8	8,4
То же	CCl_4	2,96 2,77	22,6 22,8	25,5	13,5	16,2 16,3	18,4	9,7
Триоктилборат	C_6H_6	4,25	26,9	24,7	13,0	19,8	17,7	9,3
То же	CCl_4	3,92 5,56	25,6 28,1	28,5	15,0	18,3 20,0	20,5	10,8
Трионилборат	C_6H_6	2,36 2,95	28,5 26,3	27,3	14,3	20,4 18,8	19,5	10,2
То же	CCl_4	2,44 3,72	36,4 33,3	31,5	16,5	26,0 23,8	22,7	11,9
Тридецилборат	C_6H_6	3,60	29,2	29,9	15,6	20,8	21,4	11,2
То же	CCl_4	2,22 2,22 3,15	37,9 38,7 38,8	34,5	18,0	27,1 27,6 27,7	24,8	13,0
Трициклогексилборат	C_6H_6	3,07 4,17	22,3 19,0	19,6* 19,6	7,4 7,4	15,9 13,6	14,0* 14,0	8,6 8,6
Трицетилборат	C_6H_6	4,89	49,0	45,5	23,4	35,0	32,6	16,7
То же	CCl_4	3,68	50,8	52,5	27,7	36,3	37,8	19,5

* Считая циклогексиловый радикал за 6 членов цепи.

Таблица 3

Вещество	Растворитель	Концентрация в %	$\eta_{уд.}$ (1,4%) · 10^{-3} найдено при 20°	$\eta_{уд.}$ вычислено для —Р=	$\eta_{уд.}$ вычислено для Р≡	$Z_\eta \cdot 10^{-4}$ найдено при 20°	Z_η вычислено для —Р=	Z_η вычислено для Р≡
Тригексилфосфат	C_6H_6	3,38 3,47	23,8 18,8	19,5	11,7	17,0 13,4	14,0	8,4
То же	CCl_4	3,51	19,12	22,5	13,5	13,7	16,2	9,7
Триоктилфосфат	C_6H_6	1,57 2,53 3,74	26,9 25,2 28,5	24,7	14,3	19,2 18,0 20,4	17,7	10,2
То же	CCl_4	3,09 4,51	26,7 27,1	28,5	16,5	19,1 19,3	20,5	11,9
Тригексилтиофосфат	C_6H_6	3,69 4,56	21,3 21,3	19,5	11,7	15,2 15,2	14,0	8,4
То же	CCl_4	3,40 2,24	25,2 27,1	22,5	13,5	18,0 19,3	16,2	9,7
Триоктилтиофосфат	C_6H_6	3,83	27,0	24,7	14,3	19,8	17,7	10,2

Таким образом, данные вязкости указывают на величину наиболее длинной цепи атомов в молекуле и, может быть, не являются достаточным критерием для суждения о расположении отдельных цепей в молекуле.

С этой точки зрения большой интерес представляет измерение вязкости циклических соединений с большим количеством атомов в кольце. В литературе имеются данные Штаудингера и Бауера [14] по вязкости многочленных колец, синтезированных Ружичкой.

Если считать, что вязкость дает длину молекулы, то для многочленного кольца она должна отвечать половине числа членов в кольце. В табл. 4 приведены данные Штаудингера [15] для многочленных колец, определенных в CCl_4.

Таблица 4

Вещество	Число членов в кольце (n)	Число членов цепи длины близкой к $n/2$	$Z_\eta \cdot 10^{-4}$			
			найдено	вычислено для n	вычислено для Са $n/2$	вычислено для $n/2$
Циклопентадекан	15	8	12,0	16,2	8,7	8,6
Метилциклопентадекан	15	9	14,0	16,2	9,8	8,6
Циклотриаконтан	30	16	30,0	32,4	17,3	16,2
Циклотриаконтанон *	30	17	29,9	32,4	18,4	17,3
Циклотриаконтандион-1,16	30	18	31,5	32,4	19,4	17,3
1,16-Диметилциклотриаконтан	30	18	29,1	32,4	19,4	17,3
Циклотетратриаконтан	34	18	32,2	36,8	19,4	18,3
Циклотетратриаконтанон	34	19	31,4	36,8	20,5	19,4

* Метил в боковой цепи и карбонильная группа удлиняют число членов в цепи на единицу.

В графе $Z_\eta \cdot 10^{-4}$ для Са $n/2$ Штаудингер подбирает значения Z_η для парафинов с близким к $n/2$ числом членом в цепи. В последней графе нами даны вычисленные значения Z_η для $n/2$.* В первой статье [15] Штаудингер разницу между $\eta_{уд.}$, найденной для указанных многочленных колец и вычисленной для $n/2$, считает инкрементом кольца и указывает на то, что из полученных данных нельзя сказать, есть ли простое соотношение между величиной инкремента кольца и числом членов в кольце.

В цитированной более поздней статье [15], из которой взята табл. 4, Штаудингер не говорит об инкременте кольца, а большое несоответствие между вычисленным значением Z_η для $n/2$ и найденным значением Z_η объясняет тем, что параллельное расположение обеих половин кольца этих кольчатых молекул делает их более жесткими; их укорачивание вследствие этого меньше, чем для парафинов с числом членов $n/2$, чем объясняется большая вискозиметрическая длина кольчатых молекул по сравнению с парафинами с числом членов $n/2$. Вместе с тем, сравнение данных табл. 4 для Z_η, найденных и вычисленных для n членов в кольце, показывает, что эти данные достаточно близки, и весьма возможно, что и в этом случае вязкость указывает на наибольшую цепь атомов в молекуле, считая и все атомы, входящие в кольцо.

Для расширения данных о вязкости многочленных колец нами были получены циклические эфиры с большим числом членов в кольце и изме-

* Считая метил и карбонильную группу за один член в цепи.

рена их вязкость. Следует, однако, отметить, что в этом случае нам не удалось получить достаточно точно сходящихся результатов и полученные данные требуют некоторого уточнения. Результаты измерения в CCl_4 приведены в табл. 5.

Таблица 5

Вещество	Растворитель	Число членов n	Концентрация в %	$\eta_{уд.}$ (1,4%) · 10^{-3}		$Z_\eta \cdot 10^{-4}$	
				найдено при 20°	вычислено для n	найдено	вычислено для n
Триэтиленгликолевый эфир янтарной кислоты	C_6H_6	14	3,46	32,6	18,2	23,3	13,1
		14	5,14	32,0	18,2	22,9	13,1
		14	3,22	29,9	18,2	20,7	13,1
То же	CCl_4	14	3,33	33,8	21,0	24,1	15,1
		14	5,19	33,3	21,0	23,8	15,1
Триметиленгликолевый эфир себациновой кислоты	C_6H_6	15	2,42	29,3	19,5	21,0	13,9
		15	5,72	26,6	19,5	18,7	13,9
То же	CCl_4	15	3,76	30,7	22,5	21,9	16,2
		15	3,71	29,7	22,5	21,2	16,2
Триэтиленгликолевый эфир адипиновой кислоты	C_6H_6	16	2,43	28,2	20,8	20,1	14,9
		16	4,30	31,7	20,8	22,7	14,9
		16	5,75	30,1	20,8	21,5	14,9
То же	CCl_4	16	4,55	36,2	24,0	25,8	17,3
		16	5,00	36,1	24,0	25,7	17,3
Диэтиленгликолевый эфир себациновой кислоты	C_6H_6	17	3,72	31,8	22,1	23,3	15,8
Триэтиленгликолевый эфир себациновой кислоты	C_6H_6	20	4,19	30,1	26,0	21,5	18,6
		20	6,14	31,7	26,0	22,7	18,6
То же	CCl_4	20	2,70	39,6	30,0	28,3	21,6
		20	3,46	40,2	30,0	28,7	21,6

Данные табл. 5. указывают, что экспериментальные значения вязкости для многочленных кольчатых эфиров значительно выше, нежели вычисленные для полного числа членов в кольце. В настоящее время объяснения этому явлению не имеется.

Следует отметить, что подобное превышение экспериментальных значений вязкости, по сравнению с вычисленными, наблюдалось Штаудингером для случая замещенных амидов высших жирных кислот [16], где в случае растворителя хлороформа превышение достигает 14 единиц. Указанное превышение Штаудингер приписывает влиянию амидной группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удельная вязкость исследованных соединений определялась по обычной формуле

$$\eta_{уд.} = \frac{t_2 \cdot d_2}{t_1 \cdot d_1} - 1,$$

где t_1, d_1 и t_2, d_2 — время истечения и плотность чистого растворителя и раствора. Измерение вязкостей проводилось в закрытом вискозиметре, подобном вискозиметру, использованному Штаудингером [17]. Объем

шариков вискозиметра 1 и 10 мл, диаметр капилляра 0,18 мм, длина капилляра 95 мм. В качестве растворителей были выбраны криоскопический бензол, свежеперегнанный над металлическим натрием, и четыреххлористый углерод, время истечения которых в нашем вискозиметре составляло ~300 и 250 сек.

Измерения проводились в термостате при 20° (±0,1°). Готовилось 10 мл раствора концентрацией, не превышающей в среднем 3—5 вес. %. Предел низких концентраций выбирался так, чтобы разница времени истечения раствора и чистого растворителя не была меньше 10 сек. 3 мл раствора наливалось пипеткой через стеклянный фильтр в нижний шарик. Измерение (точность 0,1 сек.) повторялось 5—6 раз и принималось среднее значение. Расхождение между отсчетами не превышало 0,2—0,4 сек. Воздух, поступающий в прибор при истечении жидкости, осушался над фосфорным ангидридом в склянке емкостью в 5 л.

Эфиры фосфористой кислоты получены реакцией переэтерификации триэтилфосфита соответствующими спиртами:

1. Триоктилфосфит; т. кип. 212—214°/2 мм; n_D^{20} 1,4475; d_4^{20} 0,8907 [12].

2. Тринонилфосфит; т. кип. 226,5—227,5°/1 мм; n_D^{20} 1,4495; d_0^{20} 0,8879 [12].

3. Тридецилфосфит; т. кип. 236,5—237,5/1,5 мм; n_D^{20} 1,4518; d_0^{20} 0,8842 [12].

4. Трицетилфосфит; т. кип. 288—290°/0,4 мм, т. пл. 51° [18].

Эфиры борной кислоты получены реакцией взаимодействия соответствующего спирта и борной кислоты:

5. Тригептилборат; т. кип. 185—186°/2 мм; n_D^{20} 1,4280; d_4^{20} 0,8398 [8].

6. Триоктилборат; т. кип. 200—201°/2 мм; n_D^{20} 1,4360; d_4^{20} 0,8548[8].

7. Тридецилборат; т. кип. 274—276°/0,5 мм; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 0,8581 [8].

8. Циклогексиловый эфир борной кислоты получен реакцией переэтерификации бутилбората; т. кип. 153—155°/2 мм; d_0^{40} 0,9567 [8].

9. Нониловый эфир борной кислоты получен впервые реакцией взаимодействия 1 г борной кислоты, 8 г нонилового спирта (т. кип. 92—94°/8 мм) нагреванием с последующей отгонкой воды в вакууме. После двух перегонок получен борный эфир с т. кип. 228—230°/1/5 мм; n_D^{20} 1,4405; d_4^{20} 0,8575.

Найдено %: B 2,25
$C_{27}H_{57}O_3B$. Вычислено %: B 2,34

10. Цетиловый эфир борной кислоты; т. кип. 328—329°/<0,5 мм; т. пл. 43—44° [18].

Эфиры фосфорной кислоты получены по реакции действия хлорокиси фосфора на соответствующие спирты в присутствии пиридина [19].

11. Гексиловый эфир фосфорной кислоты; т. кип. 187—188°/2 мм; n_D^{20} 1,4340; d_0^{20} 0,9396 [12].

12. Октиловый эфир фосфорной кислоты; т. кип. 225—227°/2 мм; n_D^{20} 1,4410; d_0^{20} 0,9200 [12].

Эфиры тиофосфорной кислоты получены реакцией присоединения серы к соответствующему фосфиту.

13. Тригексилтиофосфат; т. кип. 188—188,5°/2,5 мм; n_D^{20} 1,4568; d_0^{20} 0,9501 [12].

14. Триоктилтиофосфат; т. кип. 224—226°/<0,5 мм; n_D^{20} 1,4592; d_0^{20} 0,9293 [12].

15. Триметиленовый эфир себациновой кислоты; т. кип. 145—147°/4 мм; n_D^{20} 1,4700; d_0^{60} 1,0405 [20].

16. Диэтиленгликолевый эфир себациновой кислоты; т. кип. 175—178°/3,5—4 мм; d_0^{60} 1,0650 [8, 20].

Получение циклического эфира триэтиленгликоля и адипиновой кислоты. Адипиновая кислота (30 г) и триэтиленгликоль (33 г), т. кип. 149—150°/4 мм, нагревались 2 час в колбочке с отводной трубкой при температуре бани до 220°. При нагревании выделялась вода. Затем нагревание было продолжено при температуре бани 220—230° в вакууме 15 мм в течение одного часа и при вакууме 5 мм в течение получаса. Полученный полиэфир представлял темную густую массу. Деполимеризация эфира производилась по Карозерсу [20] с тем видоизменением, что более удобным для создания постоянной высокой температуры оказалось пользование алюминиевым блоком с высверленным в нем отверстием для реакционного сосуда. Алюминиевый блок имел диаметр 14 см и высоту 17 см. Внутри блока было высверлено отверстие диаметром 7 см и глубиной 15 см. Блок нагревался обмоткой из нихромовой проволоки и изолировался снаружи асбестом. Стеклянный сосуд для деполимеризации цилиндрической формы с узким горлом и припаянной к нему отводной трубкой вставлялся в отверстие блока. Промежутки между стенками сосуда и блоком плотно заполнялись мелкими медными стружками. В стружки вставлялся термометр. Такой алюминиевый блок позволял поддерживать постоянную температуру в интервале 250—300° с точностью 1—2° при помощи реостата. Прибор этот безопасен в работе и дает возможность поддерживать нужную температуру без подбора жидкостей с необходимой точкой кипения, как это описано у Карозерса.

Полиэфир триэтиленгликоля и адипиновой кислоты помещался в сосуд для деполимеризации; к нему прибавлялся катализатор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в количестве 0,5 г. Деполимеризация велась при температуре бани 250—270° и давлении 3—4 мм. Деполимеризация идет быстро. Через 3,5 часа получено 40 г дестиллата. При перегонке дестиллата была выделена фракция с т. кип. 192—195°/5 мм в количестве 23 г, которая быстро закристаллизовалась. При повтореной перегонке фракция кипела при 172—174° 2,5 мм и представляла жидкость со слабым желтым оттенком, сейчас же закристаллизовавшуюся. Циклический эфир обладает сильным, навязчивым пригорелым запахом.

Найдено: M 260
$C_{12}H_{20}O_6$. Вычислено: M 260 (по Расту)

Найдено %: C 55,59; H 7,54
$C_{12}H_{20}O_6$. Вычислено %: C 55,38; H 7,74

Получение циклического эфира триэтиленгликоля и янтарной кислоты. Взято 23,5 г янтарной кислоты и 33 г триэтиленгликоля. Нагревание производилось в течение 2 час. при температуре бани 200—210°, в течение одного часа в вакууме при 12 мм и бане 220° и в течение 0,5 часа при 2 мм и бане 225°. Полиэфир представляет густую, неподвижную массу. Деполимеризация производилась в ранее описанном приборе с $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в качестве катализатора (0,5 г) при температуре бани 272—275° и закончилась через 3,5 часа. Давление в начале деполимеризации было 2,5 мм, а под конец реакции деполимеризации поднялось до 6 мм. Дестиллат представлял жидкость золотисто-желтого цвета. Выход 46 г.

Разгонка дестиллата дала фракции:

Фр. 1, т. кип. 110—163°/3 мм — 10 г
Фр. 2, т. кип. 163—168°/3 мм — 33 г.

Вторая разгонка фракции 2 дала продукт с т. кип. 169—170°/3 мм в количестве 28 г. Продукт представлял собой густую слабожелтую жид-

кость с пригорелым запахом. На следующий день она закристаллизовалась; т. пл. 54—55°. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 57—58°.

Найдено: M 254
$C_{10}H_{16}O_6$. Вычислено: M 232 (по Расту)

Найдено %: C 51,49; H 6,80
$C_{10}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 51,71; H 6,94

Получение циклического эфира себациновой кислоты и триэтиленгликоля. Взято 10 г себациновой кислоты 8,0 г триэтиленгликоля. Нагревание велось 2 часа при 210—220°, 1 час. при 220° и вакууме 15 мм и 0,5 часа при 220—230° и вакууме 3 мм. Деполимеризация проводилась с $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при 265—270° и вакууме 3 мм. Деполимеризация идет медленно (1 капля в минуту), а под конец количество дестиллата 1 г в час. Всего дестиллата получено 12 г. При разгонке получена фракция с т. кип. 202—204°/3 мм. (неиспр.) в количестве 3 г, представляющая собой густую жидкость. При растирании на руке — прочный, неприятный запах, напоминающий мускус

Найдено %: C 60,61; H 8,74
$C_{16}H_{28}O_6$. Вычислено %: C 60,79; H 8,93

ВЫВОДЫ

1. Определена удельная вязкость разбавленных растворов в бензоле и четыреххлористом углероде эфиров фосфористой и борной кислот с длинными углеводородными радикалами (от октилового до децилового). Сравнение найденных величин $\eta_{уд.}$ (1,4%) и Z_η с вычисленными указывает на вытянутую форму молекул указанных эфиров в разбавленных растворах, что согласуется с данными парахоров.

2. Определена удельная вязкость разбавленных растворов в бензоле и четыреххлористом углероде эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот с гексиловым и октиловым радикалами. Сравнение найденных величин $\eta_{уд.}$ (1,4%) и Z_η с вычисленными указывает на вытянутую форму эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот (в разбавленных растворах), что не согласуется с выводами, сделанными на основании изучения парахоров этих эфиров.

3. Имеющийся в литературе материал по вязкости макроциклических соединений с числом членов в кольце от 15 до 34 при сопоставлении найденных и вычисленных значений $\eta_{уд.}$ (1,4 %) и Z_η показывает, что значения вязкости ближе подходят к вычисленным на полное число членов в кольце, а не на половинное количество, как это вытекает из взглядов Штаудингера.

4. Синтезированы кольчатые эфиры янтарной, адипиновой и себациновой кислот и триэтиленгликоля и измерена их вязкость в разбавленных растворах. Найденные значения $\eta_{уд.}$ (1,4%) и Z_η больше, нежели вычисленные для полного количества членов в кольце.

5. Приведенный материал свидетельствует о необходимости дальнейшего исследования вопроса о том, что́ дает измерение вязкости молекул с разветвленной структурой и молекул с многочленными кольцами, а также природы поправок на параллельность Гиблинга при определении структуры молекул методом парахоров.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
5. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1 Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза ОНТИ, 1935, стр. 57; H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. 68. 707 (1935); H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, ibid., 727; H. Staudinger u. A. Steinhoper, ibid., 471. Lieb. Ann. 517, 56 (1935).
2. H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, Ber. 68, 728 (1935).
3. H. Staudinger u. E. Ochiai, Z. phys. Chem. 158, 45 (1932).
4. H. Staudinger u. K. Rossler, Ber. 69, 52 (1936).
5. H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, Ber. 68, 727 (1935).
6. Там же, стр. 742.
7. Там же, стр. 746.
8. В. Виноградова, Ученые зап. Казанск. ун-та **110**, кн. 9 (1950).
9. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, там же, стр. 21.
10. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН 55, 415 (1947).
11. Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина, ДАН **61**, 63 (1948).
12. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 733 (1951).
13. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 78.
14. H. Staudinger u. R. C. Bauer, Helv. Chim. Acta **17**, 863 (1934).
15. H. Staudinger, Makromol. Chem. **4**, 289 (1950).
16. H. Staudinger u. Rossler, Ber. **69**, 63 (1936).
17. H. Staudinger u. Steiger, Ber. **68**, 707 (1935).
18. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН № 3, 505. (1952).
19. T. Milobendzki, A. Sachnowski, Ch. Polski, **15**, 34 (1917).
20. W. Carothers, J. Am. Chem. Soc. **57**, 931 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и Т. Г. ШАВША

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ДИЭФИРОВ ДИЭТИЛАМИДОФОСФОНМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Диэфиры диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты представляют интересную группу эфиров, производных пятивалентного фосфора, в составе которых имеется сочетание групп $P = O$ и $O = C - NR_2$. Литературных данных о дипольных моментах диэфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты не имеется, и нам казалось интересным измерить их дипольные моменты.

Расположение дипольных моментов отдельных связей диэфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты напоминает расположение дипольных моментов связей в эфирах фосфорной кислоты. Последнее обстоятельство позволяет обсудить ряд возможных структур диэфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты, пространственное расположение отдельных групп и возможность движения некоторых групп вокруг осей соответствующих связей. Нами были измерены дипольные моменты шести эфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты [1] и получены результаты, сведенные в табл. 1.

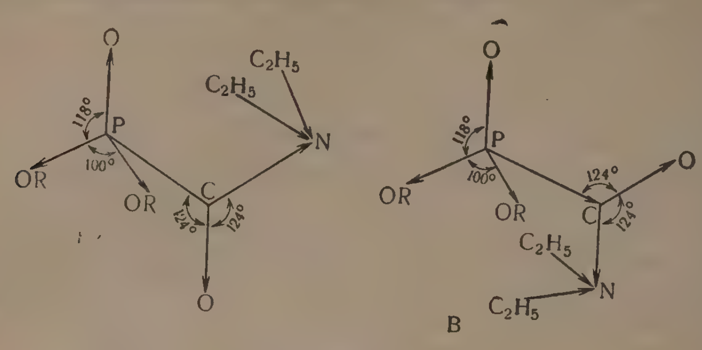
Таблица 1

№ по пор.	Вещество	Дипольный момент в D
1	$(C_2H_5O)_2-\underset{\Vert\atop O}{P}-\underset{\Vert\atop O}{C}N(C_2H_5)_2$	2,91
2	$(н.C_3H_7O)_2-\underset{\Vert\atop O}{P}-\underset{\Vert\atop O}{C}-N(C_2H_5)_2$	3,02
3	$(изо\text{-}C_3H_7O)_2-\underset{\Vert\atop O}{P}-\underset{\Vert\atop O}{C}-N(C_2H_5)_2$	2,88
4	$(н.C_4H_9O)_2-\underset{\Vert\atop O}{P}-\underset{\Vert\atop O}{C}-N(C_2H_5)_2$	3,09
5	$(изо\text{-}C_5H_{11}O)_2-\underset{\Vert\atop O}{P}-\underset{\Vert\atop O}{C}-N(C_2H_5)_2$	2,92
6	$(C_6H_{13}O)_2-\underset{\Vert\atop O}{P}-\underset{\Vert\atop O}{C}-N(C_2H_5)_2$	2,94

Из соответствующих данных табл. 1 видно, что дипольные моменты диэфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты изменяются от 2,88 до 3,09 D и средняя величина дипольного момента по гомологическому ряду равна 2,96 D, что почти не отличается от средней величины дипольного

момента для эфиров фосфорной кислоты. Эфиры фосфорной кислоты $O = P - (OR)_3$ имеют дипольный момент, средний по гомологическому ряду, 3,08 *D* [2].

Молекулу диэфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты можно представить следующими двумя конфигурациями: *A* и *B* фиг. 1, которые



Фиг. 1

представляют две возможности расположения группы $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NR_2$ по отношению к связи P — C.

При построении конфигурации молекул диэфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты валентные углы $O = C - P$ и $O = C - N$ принимались равными 124° на основании того, что при изучении электронографическим методом валентных углов различных соединений для углерода с двойными связями наблюдается постоянство валентного угла $O = C - X$ и величина его почти равна 124°.

Конфигурация диэтиламидогруппы принимается нами подобной конфигурации триметиламина, установленной на основании данных электронографии [3]. Валентный угол азота принимается равным 108°.

Дипольный момент молекулы диэфира диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты, вычисленный по формуле Смайса и Льюиса [4], при условии свободного вращения групп OR вокруг связей P — O под углом 70° и вращения группы $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$ вокруг P — C, равен 3,33 *D*.

Дипольный момент связи P = O принимается равным 3,5 *D*, связи P — O равным 1,2 *D*, связи O — R равным 1.12 *D*, связи P — C равным 0,9 *D*, дипольный момент связи C = O равным 2,3 *D* и дипольный момент группы $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$ принимается равным 0,8 *D* [3]. Угол $O = P - O$ принимается равным 118°, угол O — P — O равным 100° и угол кислорода равным 110°, как и в эфирах фосфорной кислоты [8].

Таким образом, дипольный момент молекулы диэфира, вычисленный с учетом свободного вращения нерегулярных групп OR и группы $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$, всего лишь на 0,37 *D* превышает экспериментально найденную величину.

Однако совпадение дипольного момента, вычисленного для полного свободного вращения, с дипольным моментом, экспериментально найденным, еще не доказывает наличия свободного вращения. Так, произведенные нами вычисления межатомных расстояний отдельных групп при свободном вращении с учетом радиуса действия сил Ван-дер-Ваальса метильных или метиленных групп для эфиров ортоугольной, ортокремневой и ортотитановой кислот, для эфиров фосфористой и фосфорной кислот показывают, что для этих эфиров полное свободное вращение нерегуляр-

ных групп вряд ли возможно, вследствие сильного наложения сфер действия сил Ван-дер-Ваальса метильных или метиленных групп соседних алкоксицепей [5].

Для диэфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты конфигурации *C* и *D* (фиг. 2) имеют наибольшее перекрывание сфер действия сил Ван-

Фиг. 2

дер-Ваальса алкоксигрупп и поэтому мало вероятны при любом положении группы $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$. Вычисленные дипольные моменты конфигурации *C* и *D* равны 5,36 *D* и 1,76 *D* соответственно.

Конфигурации молекулы диэфира с расположением OR-групп в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа и связи P = O, конфигурации A_1 и B_1 (фиг. 3) не имеют перекрывания сфер действия сил Ван-дер-

Фиг. 3

Ваальса. Дипольный момент конфигурации A_1 равен 4,00 *D*, а конфигурации B_1 равен 2,09 *D*. Конфигурации A_2 и B_2 (фиг. 4) также не имеют пере-

Фиг. 4

крывания сфер действия сил Ван-дер-Ваальса, а дипольные моменты этих конфигураций равны соответственно 3,46 и 2,53 *D*.

Таким образом, если учесть межатомные расстояния и радиус сфер действия сил Ван-дер-Ваальса метильных или метиленных групп, равный 2,0 Å, то оказывается, что вместо свободного вращения алкоксигрупп

возможно только их синхронное колебание вокруг связи P — O, при котором O — R-группы или лежат в плоскости, перпендикулярной плоскости связи P — O, или находятся в плоскости связи P — O (фиг. 3 и 4, конфигурации A_1 и B_1 и A_2 и B_2). Дипольный момент, средний для конфигураций A_1 и B_1, A_2 и B_2 при двух описанных выше положениях группы $-\underset{\|O}{C}-N(C_2H_5)_2$, оказывается равным 3,03 D и на 0,07 D отличается от средней экспериментально найденной величины. Интересно обсудить вопрос о возможном вращении группы $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(C_2H_5)_2$. В литературе имеются указания о том, что группа — $N(CH_3)_2$ относится к нерегулярным группам и может иметь свободное вращение под углом 74° [7]. Вычисления, проведенные нами для диэфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты с учетом одного только положения $-\underset{\|O}{C}-N(C_2H_5)_2$- группы (конфигурации A_1 и A_2), дают средний дипольный момент, равный 3,73 D, что превосходит экспериментально найденную величину на 0,77 D. Конфигурации B_1 и B_2 представляют второе возможное положение $-\underset{\|O}{C}-N(C_2H_5)_2$- группы и дают дипольный момент, равный 2,31 D, что меньше на 0,65 D экспериментально найденной величины. При учете равной возможности обоих положений группы $-\underset{\|O}{C}-N(C_2H_5)_2$ экспериментально найденная величина отличается от вычисленной на 0,07 D.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дипольные моменты диэфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты определялись в бензольном растворе при 25°. Дипольные моменты вычислялись по формуле:

$$\mu = 0{,}0127\cdot10^{-18}\sqrt{(P_\infty - P_{эл.} - P_{ат.})\cdot298},$$

где $P_{эл.}$ приравнивалось MR_D и подсчитывалось по формуле Лорентц-Лоренца; $P_{ат.}$ оценивалось равной 5% от $P_{эл.}$.

Диэфиры диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты были синтезированы Ризположенским и любезно предоставлены нам для исследования. Перед определением вещества очищались перегонкой (табл. 2).

При вычислении MR_D мы исходили из следующих значений рефракции отдельных групп: CH_2 4,618;— O — 1,643; O 2,211; рефракция P^V принималась равной 4,27 ед., а рефракция азота в двухзамещенных амидах принималась равной 2,49 ед. [6].

$$(C_2H_5O)_2-\underset{\|O}{P}OCN(C_2H_5)_2$$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002167	2,2991	0,8757	27,07	229,9
0,003578	2,3169	0,8764	27,39	238,9
0,005021	2,3351	0,8764	27,72	243,2
0,005905	2,3463	0,8767	28,58	245,9
0,007951	2,3689	0,8791	28,35	242,9
0,009614	2,3930	0,8791	28,73	244,8
0,0000	2,2725	0,8740	26,63	—

$P_\infty = 236{,}00$; $P_{А+Э} = 59{,}27$; $P_{ор} = 176{,}73$; $\mu = 2{,}91\,D$

Таблица 2

№ по пор.	Вещество	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_4^{25}	n_D^{25}	MR_D найдено	MR_D вычислено
1	$(C_2H_5O)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$	117—119	4	1,0806	1,4470	58,67	58,23
2	(н. $C_3H_7O)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$	131—132	2	1,0453	1,4478	67,91	67,47
3	(изо-$C_3H_7O)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$	114—115	1,5	1,0339	1,4430	68,01	67,44
4	(н. $C_4H_9O)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$	148—149,5	2	1,0202	1,4480	76,98	76,70
5	(изо-$C_5H_{11}O)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$	155—155,5	4	0,9963	1,4482	86,54	85,78
6	$(C_6H_{13}O)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$	183—184,5	3,5	0,9707	1,4458	95,91	95,17

(н. $C_3H_7O)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{POCN}(C_2H_5)_2$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001937	2,2978	0,8742	27,10	263,9
0,003404	2,3196	0,8750	27,51	278,9
0,004299	2,3314	0,8750	27,74	277,9
0,005082	2,3410	0,8757	27,89	272,0
0,007697	2,3765	0,8780	28,49	266,2
0,006839	2,3651	0,8764	28,35	273,2
0,0000	2,2725	0,8730	26,64	—

$P_\infty = 262,00$; $P_{АЭ} = 72,02$; $P_{ор.} = 189,98$; $\mu = 3,02\,D$

(изо-$C_3H_7O)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{POCN}(C_2H_5)_2$

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001907	2,2930	0,8747	27,01	238,5
0,004271	2,3200	0,8751	27,56	246,0
0,002972	2,3030	0,8750	27,22	231,0
0,005916	2,3408	0,8768	27,95	252,7
0,006579	2,3483	0,8767	28,11	253,8
0,008923	2,3764	0,8780	28,80	247,3
0,000	2,2725	0,8742	26,63	—

$P_\infty = 245,00$; $P_{А+Э} = 72,14$; $P_{ор.} = 172,86$; $\mu = 2,88\,D$

$(н.C_4H_9O)_2—POCN(C_2H_5)_2$ (P=O)

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,004052	2,3216	0,87555	27,58	263,7
0,001441	2,2898	0,8738	26,99	279,7
0,002404	2,3025	0,8740	27,24	279,3
0,005448	2,3310	0,8754	27,77	234,6
0,005908	2,3444	0,8760	28,04	265,1
0,007994	2,3733	0,8777	28,57	269,9
0,000	2,2725	0,8736	26,63	—

$P_\infty = 280,00$; $P_{А+Э} = 81,64$; $P_{ор.} = 198,36$; $\mu = 3,09\,D$

$(изо\text{-}C_5H_{11}O)_2 — POCN(C_2H_5)_2$ (P=O)

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001847	2,2943	0,8742	27,07	267,5
0,002753	2,3035	0,8747	27,28	262,9
0,004602	2,3260	0,8751	27,80	270,0
0,005846	2,3393	0,8759	28,04	266,3
0,007085	2,3550	0,8772	28,06	567,2
0,000	2,2725	0,8735	26,63	—

$P_\infty = 270,00$; $P_{А+Э} = 92,57$; $P_{ор.} = 177,43$; $\mu = 2,92\,D$

$(C_6H_{13}O)_2—POCN(C_2H_5)_2$ (P=O)

C_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001489	2,2888	0,8735	27,02	282,3
0,004091	2,3198	0,8750	27,67	279,0
0,002480	2,3029	0,8740	27,30	298,0
0,003178	2,3106	0,8743	27,47	288,7
0,005001	2,3301	0,8750	27,91	279,2
0,005645	2,3391	0,8754	28,07	279,9
0,000	2,2725	0,8735	26,63	—

$P_\infty = 282,00$; $P_{А+Э} = 101,77$; $P_{ор.} = 180,23$; $\mu = 2,94\,D$

ВЫВОДЫ

1. Измерены дипольные моменты шести эфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты. Среднее значение дипольного момента равно 2,96 D, что близко подходит к значению дипольного момента, вычисленного при принятии свободного вращения нерегулярных групп ($\mu = 3,33\ D$).

2. Расчет межатомных расстояний между отдельными группами в молекулах эфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты, при принятии

свободного вращения нерегулярных групп, показывает, однако, наличие большого наложения сфер действия сил Ван-дер-Ваальса метильных или метиленных групп, что делает свободное вращение нерегулярных групп мало вероятным.

3. Более вероятным является синхронное колебание OR-групп и

$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}N(C_2H_5)_2$-группы с амплитудой 180°.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23 VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 847 (1952).
2. А. Е. Арбузов и П. И. Раков, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 237 (1950).
3. Г. Стюарт, Структура молекул, ОНТИ, 1937, стр. 153.
4. C. P. Smyth, G. L. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 62, 1219, 1531 (1940).
5. Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, ДАН 79, № 4, 599 (1951).
6. К. Фукс и Вольф, Hand. und Jahrbuch d. chem. Phys. 6, 365 (1938).
7. I. R. Ruhoff, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 59, 401 (1937).
8. Т. Г. Шавша, Ученые записки КГУ, 110, кн. 9, химия 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

ЭФИРЫ АЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПАРАХОРЫ

Основными методами получения эфиров алкилфосфиновых кислот являются: действие галоидных алкилов на полные эфиры фосфористой кислоты (перегруппировка А. Е. Арбузова) и действие галоидных алкилов на соли диалкилфосфористых кислот. При помощи этих методов было получено значительное количество эфиров различных алкилфосфиновых кислот [1]. При наших работах по изучению парахоров органических производных фосфора встретилась необходимость в получении эфиров алкилфосфиновых кислот различных типов: 1) эфиров с длинной углеродной цепью радикала, стоящего при фосфоре, и короткими углеродными цепями радикалов эфирных групп, 2) углеводородным радикалом с короткой цепью при фосфоре и радикалами с длинной углеродной цепью в эфирной группе; 3) с углеводородными радикалами с длинной цепью как при фосфоре, так и в эфирной группе и, наконец; 4) эфиров с различными эфирными радикалами. Синтезы подобного типа эфиров алкилфосфиновых кислот описываются в настоящем сообщении.

Эфиры алкилфосфиновых кислот первого типа описаны в литературе в значительном количестве [2]. В экспериментальной части настоящего сообщения приводятся данные по получению диэтиловых эфиров гексил- и октилфосфиновых кислот перегруппировкой триэтилфосфита при действии галоидного алкила, для которых в литературе приводятся лишь очень неполные данные [2].

В качестве представителей эфиров второго типа нами были синтезированы эфиры метилфосфиновой кислоты. Получение их производилось как действием иодистого метила или диметилсульфата на триалкилфосфиты, так в отдельных случаях параллельно действием иодистого метила на натриевую соль соответствующей диалкилфосфористой кислоты. Константы полученных эфиров приведены в табл. 1.

Эфиры алкилфосфиновых кислот третьего типа с длинными углеводородными радикалами как при фосфоре, так и в эфирных группах не описаны. Получение их встретило некоторые трудности. Синтез подобных эфиров действием соответствующего галоидного алкила на триалкилфосфит при больших алкильных радикалах происходит не гладко [2]. При нагревании при невысоких температурах реакция может происходить не до конца, а вследствие близости точек кипения триалкилфосфита и изомерного эфира алкилфосфиновой кислоты разделение их может происходить не полностью.

При длительном нагревании при высоких температурах может, как показал опыт, происходить разложение с отщеплением соответствующего олефина. Поэтому параллельно нами были произведены синтезы этих эфиров через натриевые производные диалкилфосфористых кислот действием галоидных алкилов. Следует указать, что получение препаратов с близкими константами при использовании обоих методов представляет трудности. Вследствие высокой точки кипения применение дефлегматоров затруднительно. Точки кипения высококипящих эфиров значительно разнятся при перегонке из колб различной конструкции, особенно если

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	γ_{20}
1	$CH_3P(=O)—(OC_4H_9)_2$-н.	а) 111,0—111,5	5,5	0,9785	1,4240	54,32	54,68	28,2
		б) 105,5—106	5	0,9776	1,4235	54,26	54,68	28,1
2	$CH_3P(=O)—(OC_6H_{13})_2$-н.	а) 158—159,5	6,5	0,9432	1,4340	72,98	73,15	28,5
3	$CH_3P(=O)(OC_8H_{17})_2$-н.	а) 200—200,5	5,5	0,9260	1,4405	91,30	91,62	28,9
4	$CH_3P(=O)(OC_{10}H_{21})_2$-н.	а) 227,5—229	4,5	0,9117	1,4435	109,63	110,09	29,3
		б) 206—208,5	0,5	0,9094	1,4420	109,53	110,09	29,4

а) Получение действием иодистого метила на соответствующий триалкилфосфит.
б) Действием иодистого метила или диметилсульфата на диалкилфосфористый натрий.

колбы снабжены или не снабжены небольшими дефлегматорами, при узких интервалах точек кипения. Константы полученных эфиров представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	γ^{20}
1	$C_6H_{13}P(=O)(OC_6H_{13})_2$-н.	а) 183,5—184,5	2,5	0,9205	1,4420	96,12	96,24	28,2
		б) 192,0—193,0	6,5	0,9215	1,4410	95,82	96,24	28,2
2	$C_8H_{17}P(=O)(OC_8H_{17})_2$-н.	а) 234,5—235	3	0,9034	1,4450	123,37	123,95	28,95
		б) 236,5—237	3,5	0,9028	1,4477	124,0	123,95	29,0
3	$C_9H_{19}P(=O)(OC_9H_{19})_2$-н.	а) 214,5—216	0,5	0,8904	1,4450	137,71	137,80	28,5
4	$C_{10}H_{21}P(=O)(OC_{10}H_{21})_2$-н.	а) 241,5—243	0,5	0,8946	1,4510	151,30	151,66	29,7
		б) 230,5—231,5	0,07	0,8932	1,4522	151,93	151,66	29,6

а) Получен через триалкилфосфит.
б) Получен через диалкилфосфористый натрий.

Смешанные эфиры алкилфосфиновых кислот в литературе не описаны; для получения их нами избран путь частичной переэтерификации диэтиловых эфиров алкилфосфиновых кислот соответствующими спиртами. Этот путь был ранее успешно использован нами как для получения эфи-

ров с одинаковыми радикалами (триалкилфосфиты, диалкилфосфористые кислоты [3]), так и смешанных эфиров диалкилфосфористых кислот [4]. Как показал опыт, без катализаторов переэтерификации эфиров алкилфосфиновых кислот не происходит. Катализаторы кислого характера (фосфорная кислота, камфорсульфокислота), давшие хорошие результаты при триалкилфосфитах и диалкилфосфитах, в случае алкилфосфиновых эфиров не привели к желаемому результату. Переэтерификация эфиров алкилфосфиновых кислот происходит значительно труднее, чем в случае фосфитов, в присутствии металлического натрия. Подобным путем нами впервые были получены смешанные эфиры алкилфосфиновых кислот, представленные в табл. 3.

Таблица 3

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	γ^{20}
1	$CH_3-P(=O)(OC_2H_5)(OC_6H_{13})$	119—120	8	0,9767	1,4260	54,61	54,68	—
2	$CH_3-P(=O)(OC_2H_5)(OC_8H_{17})$	134,0—135,0	7	0,9519	1,4312	64,26	63,92	—
3	$CH_3-P(=O)(OC_2H_5)(OC_{10}H_{21})$	151,0—152,0	4	0,9504	1,4335	72,37	73,15	—
4	$C_6H_{13}P(=O)(OC_2H_5)(OC_6H_{13})$	162,5—163,5	9	0,9357	1,4350	77,62	77,77	28,3
5	$C_8H_{17}P(=O)(OC_2H_5)(OC_8H_{17})$	192,5—194,0	4	0,9188	1,4412	96,16	96,24	28,8

Наряду со смешанными эфирами при этерификации получается некоторое количество диэфиров с радикалами высших спиртов.

О ПАРАХОРАХ ЭФИРОВ АЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

В предыдущих работах [5] нами были рассмотрены парахоры эфиров алкилфосфиновых кислот с радикалами при фосфоре и кислороде, от метилового до н.бутилового, и было найдено хорошее совпадение найденных значений с вычисленными при принятии следующих поправок на взаимодействие цепей: поправки на изгибание у β-углеродных атомов эфирных цепей и на параллельность эфирных цепей за β-углеродным атомом, и поправки (β, γ, δ) алкильной цепи у фосфора, идентичные поправкам алкильной цепи у эфиров карбоновых кислот.

Вопрос о поправках на взаимодействие эфирных цепей с алкильной цепью радикала при фосфоре оставался открытым из-за недостатка материала. Произведенные нами синтезы различных эфиров алкилфосфиновых кислот могли дать данные для выяснения указанных вопросов.

Таблица 4

№ по пор.	Формула	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	Поправки	Расхождение в %	Примечание
1	$C_6H_{13}\overset{\overset{O}{\Vert}}{P}-(OC_2H_5)_2$	530,0	532,5	2β(βγδ)	—0,5	—
2	$C_8H_{17}\overset{\overset{O}{\Vert}}{P}-(OC_2H_5)_2$	611,4	613,0	2β(βγδ)	—0,2	—
3	$CH_3\overset{\overset{O}{\Vert}}{P}-(OC_4H_9)_2$	490,8	492,4	2β, 2 ∥	—0,3	Получен с диметилсульфатом
	То же	490,3	492,4	2β, 2 ∥	—0,4	Получен с CH_3J и фосфитом
4	$CH_3\overset{\overset{O}{\Vert}}{P}-(OC_6H_{13})_2$	647,8	649,1	2β, 4 ∥	—0,2	—
5	$CH_3-\overset{\overset{O}{\Vert}}{P}-(OC_8H_{17})_2$	802,5	806,1	2β, 6 ∥	—0,4	—
6	$CH_3\overset{\overset{O}{\Vert}}{P}-(OC_{10}H_{21})_2$	964,8	963,8	2β, 8 ∥	+0,1	Получен через фосфит
	То же	961,5	963,8	2β, 8 ∥	—0,2	Получен через дидецилфосфористый натрий

Изучение парахоров этиловых эфиров гексилфосфиновой и октилфосфиновой кислот подтвердило прежние наши выводы о пригодности поправок (β, γ, δ) для алкильной цепи эфиров карбоновых кислот для случая эфиров алкилфосфиновых кислот. Для того чтобы не вводить поправки на алкильную цепь при фосфоре, а изучить взаимодействие лишь эфирных цепей, нами были определены парахоры эфиров метилфосфиновой кислоты от бутилового до децилового.

Полученные значения [P] (парахор) находятся в согласии с значениями [P], вычисленными при принятии поправок на параллельность эфирных цепей за β-углеродным атомом, что видно из данных табл. 4.

Интересный, в смысле наличия поправок на взаимодействие цепей, материал могут дать парахоры эфиров алкилфосфиновых кислот. Однако в настоящее время в нашем распоряжении не имеется достаточно четких данных для суждения о поправках в парахорах у соединений указанного типа.

В предыдущей работе о парахорах эфиров алкифосфиновых кислот [5] нами не был решен вопрос о возможности взаимодействия всех трех алкильных цепей при их достаточной длине. Данные парахора дидецилового эфира децилфосфиновой кислоты указывали на взаимодействие между собой лишь двух эфирных цепей. Однако на одном примере этот вопрос не мог быть окончательно решен. Кроме того, получение дидецилового эфира децилфосфиновой кислоты реакцией изомеризации тридецилфосфита оказалось капризным и часто наблюдалось частичное разложение продукта изомеризации тридецилфосфита с выделением децена, который растворялся

Таблица 5

№ по пор.	Формула		[P] найд.	[P] I выч.	Поправки	Расхождение в %	[P] II выч.	Поправки	Расхождение в %	[P] III выч.	Поправки	Расхождение в %
1	$C_6H_{13}\overset{O}{\overset{\Vert}{P}}(OC_6H_{13})_2$	а)	836,3	837,4	2β(βγδ) 8 ‖	—0,1	846,5	2β(βγδ) 4 ‖	—1,2	837,6	2β(βγδ) 8 ‖	—0,2
	То же	б)	836,1	837,4	2β(βγδ) 8 ‖	—0,1	846,5	2β(βγδ) 4 ‖	—1,2	837,6	2β(βγδ) 8 ‖	—0,2
2	$C_8H_{17}\overset{O}{\overset{\Vert}{P}}(OC_8H_{17})_2$	а)	1075,0	1067,6	2β(βγδ)14 ‖	+0,6	1095,7	2β(βγδ) 6 ‖	—0,9	1071,6	2β(βγδ)12 ‖	+0,3
	То же	б)	1076,7	1067,6	2β(βγδ)14 ‖	+0,7	1095,7	2β(βγδ) 6 ‖	—0,9	1071,6	2β(βγδ)12 ‖	+0,4
3	$C_9H_{19}\overset{O}{\overset{\Vert}{P}}(OC_9H_{19})_2$		1196,0	1182,9	2β(βγδ)17 ‖	+1,0	1205,6	2β(βγδ) 7 ‖	—0,8	1189,6	2β(βγδ)14 ‖	+0,5
4	$C_{10}H_{21}\overset{O}{\overset{\Vert}{P}}(OC_{10}H_{21})_2$		1310,8	1298,8	2β(βγδ)20 ‖	+0,9	1325,8	2β(βγδ) 8 ‖	—1,1	1307,5	2β(βγδ)16 ‖	+0,2
5	$C_6H_{13}{-}\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\ OC_6H_{13}\end{smallmatrix}$		686,0	689,7	2β(βγδ) 2 ‖	—0,5	694,0	2β(βγδ)	—1,1	—	—	—
6	$C_8H_{17}{-}\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\ OC_8H_{17}\end{smallmatrix}$		843,7	844,3	2β(βγδ) 4 ‖	—0,1	855,4	2β(βγδ)	—1,4	—	—	—

в перегнанном эфире и изменял его свойства. Очевидно, по этой причине константы дидецилового эфира децилфосфиновой кислоты, ранее нами описанного, заметно отличаются от приведенных в настоящем сообщении.

Вопрос о взаимодействии цепей в эфирах алкилфосфиновых кислот с длинными радикалами при фосфоре и в эфирных группах может быть разрешен определением парахоров ряда эфиров. Значения парахоров, полученные для синтезированных нами эфиров, приведены в табл. 5. В графе $[P]_{выч.}$ (I) приведены значения [P], вычисленные для взаимодействия всех трех цепей за β-углеродами эфирных цепей и δ-углеродом алкильной цепи при фосфоре; в графе $[P]_{выч.}$ (II) для взаимодействия лишь двух эфирных цепей и в графе $[P]_{выч.}$ (III) при взаимодействии двух эфирных цепей, но с удвоенными поправками на параллельность. Как видно, экспериментальные данные [P] лежат по середине между вычисленными для взаимодействия трех цепей [P] (I) и двух эфирных цепей [P] (II).

Объясняется ли это отклонение $[P]_{найд.}$ трудностью получения этих высококипящих эфиров в достаточной для точного определения парахоров степени чистоты или это несовпадение объясняется иными причинами, в настоящее время решить трудно и вопрос о поправках парахора на взаимодействие цепей в эфирах алкилфосфиновых кислот с длинными алкильными радикалами при фосфоре и в эфирных группах остается открытым.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты

а) Диэтилфосфористый натрий был приготовлен из 35 г диэтилфосфористой кислоты и 6 г натрия в сухом эфире (250 мл). При охлаждении водой постепенно прибавлялся иодистый метил (38 г). Выпадение иодистого натрия происходило не сразу. После окончания приливания иодистого метила колба нагревалась с обратным холодильником 2½ часа. После отделения иодистого натрия (23 г) и отгонки эфира и перегонки в вакууме было получено 20 г диэтилового эфира метилфосфиновой кислоты с т. кип. 80° при 13 мм; n_D^{20} 1,4110; d_0^{20} 1,0548. В колбе осталась густая прозрачная масса, растворимая в воде.

б) К эфирному раствору диэтилфосфористого натрия из 35 г диэтилфосфористой кислоты и 6 г натрия в 250 мл эфира постепенно при охлаждении прибавлялся диметилсульфат (32 г). Реакция идет бурно. Под конец колба нагревалась на водяной бане 1½ часа. Осадок был отфильтрован (31 г). После отгонки эфира и перегонки был получен диэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты (34 г) с т. кип. 75—76° при 10 мм; n_D^{20} 1,4092; d_0^{20} 1,0763. Очевидно, эфир содержал небольшую примесь диметилсульфата, обладающего близкой точкой кипения.

Дибутиловый эфир метилфосфиновой кислоты

а) Из 5 г натрия в бутиловом спирте был приготовлен раствор алкоголята; к нему было прибавлено 40 г дибутилфосфористой кислоты и затем постепенно 26 г диметилсульфата. Реакция идет энергично и выпадает объемистый осадок, не отстаивающийся при стоянии. Центрифугированием было получено небольшое количество прозрачного раствора, который после отгонки спирта в вакууме при перегонке дал дибутиловый эфир метилфосфиновой кислоты (11 г) со следующими константами: т. кип. 105,5—106° при 5 мм, n_D^{20} 1,4235; d_0^{20} 0,9776; вычислено MR_D 54,68; найдено MR_D 54,26; γ^{20} 28,1.

б) Трибутилфосфит (15 г) и иодистый метил (12 г, теоретическое количество 8,6 г) были запаяны в трубку. Трубка нагрета 4 часа до 155—165°

и 2½ часа при 170—195°. Иодистого метила отогналось 4 г, иодистого бутила 10 г (т. кип. 130° при 755 мм). При перегонке в вакууме был получен дибутиловый эфир метилфосфиновой кислоты (9 г, или 72% от теории) в виде бесцветной жидкости со следующими константами: т. кип. 111—111,5° при 5,5 мм; n_D^{20} 1,4240; d_0^{20} 0,9785; найдено MR_D 54,32; вычислено MR_D 54,68; γ^{20} 28,2.

Найдено %: P 14,75
$C_9H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 14,88

Получение дигексилового эфира метилфосфиновой кислоты

Тригексилфосфит (11,5 г) и иодистый метил (8 г, теория 4,8 г) были запаяны в трубку. Трубка нагревалась при 170—180° 4 часа. При разгонке было получено 2 г иодистого метила, 5 г иодистого гексила и фракция с т. кип. 156—180° при 6 мм. Последняя при перегонке в колбочке с припаянным небольшим дефлегматором Видмера [6] дала фракцию со следующими константами (4,5 г): т. кип. 158—159,5° при 6,5 мм; d_0^{20} 0,9432; n_D^{20} 1,4340; найдено MR_D 72,98; вычислено MR_D 73,15; γ^{20} 28,5.

Найдено %: P 11,78
$C_{13}H_{29}O_3P$. Вычислено %: P 11,72

Получение диоктилового эфира метилфосфиновой кислоты

Триоктилфосфит (17 г) и иодистый метил (10 г, теория 5,8 г) были запаяны в трубку. Трубка нагревалась 3,5 часа при 170—185°. При разгонке получено 3,5 г иодистого метила, иодистый октил и диоктиловый эфир метилфосфиновой кислоты (8 г) со следующими константами: т. кип. 200—200,5° при 5,5 мм; d_0^{20} 0,9260; n_D^{20} 1,4405; найдено MR_D 91,30; вычислено MR_D 91,62; γ^{20} 28,9

Найдено %: P 9,82
$C_{17}H_{37}O_3P$. Вычислено %: P 9,76

Дидециловый эфир метилфосфиновой кислоты

а) Тридецилфосфит (11,5 г) и иодистый метил (6 г, теория 3 г) были запаяны в трубку. Трубка нагревалась 4 часа до 160—165° и 3½ часа при 170—195°. При разгонке было получено 2,8 г иодистого метила, иодистый децил с т. кип. 118° при 5,5 мм и дидециловый эфир метилфосфиновой кислоты (3,5 г) со следующими константами: т. кип. 227,5—229° при 4,5 мм; d_0^{20} 0,9117; n_D^{20} 1,4435; найдено MR_D 109,63; вычислено MR_D 110,09; γ^{20} 29,3.

Найдено %: P 8,20
$C_{21}H_{45}O_3P$. Вычислено %: P 8,23

Эфир представляет собой маслянистую бесцветную жидкость.

б) Из 21 г дидецилфосфористой кислоты и 1,3 г натрия был приготовлен дидецилфосфористый натрий в среде лигроина (т. кип. 75—110°). Натрий реагирует интенсивно при нагревании на водяной бане. Под конец реакция замедляется. Натрий был сплавлен, извлечен и расплющен, после чего он снова при нагревании реагировал. Не вошло в реакцию 0,2 г натрия. При прибавлении иодистого метила (9 г) выпадает иодистый натрий, который отделялся центрифугированием. При отгонке лигроина жидкость сильно пенится. Разгонка в вакууме дала фракцию с т. кип. 198—213° при 1 мм. В колбе большой остаток. При второй разгонке была выделена фракция дидецилового эфира метилфосфиновой кислоты со следующими константами (количество незначительное): т. кип. 206—208,5°

при 0,5 мм; d_0^{20} 0,9094; n_D^{20} 1,4420; найдено MR_D 10 9,53; вычислено MR_D 110,09; γ^{20} 29,4.

Найдено %: P 8,50
$C_{21}H_{45}O_3P$. Вычислено %: P 8,23

Этилгексиловый эфир метилфосфиновой кислоты

В колбу с припаянным небольшим дефлегматором Видмера было помещено 20 г диэтилового эфира метилфосфиновой кислоты и 20 г н. гексилового спирта и внесен небольшой кусочек натрия. При температуре бани 175—180° начал отгоняться этиловый спирт. Через некоторое время отгонка спирта сильно замедлилась. Был снова прибавлен натрий и отгонка спирта возобновилась. Всего натрия прибавлено 0,2 г. Спирта отгоналось 5,5 мл. При разгонке было получено небольшое количество легкокипящих фракций, гексиловый спирт и фракции с т. кип. 120—124° при 9 мм и 155—160° при 8 мм. При повторной перегонке фракции с т. кип. 120—124° при 9 мм был выделен этилгексиловый эфир метилфосфиновой кислоты (9,5 г) со следующими константами: т. кип. 119—120° при 8 мм; d_0^{20} 0,9767; n_D^{20} 1,4260; найдено MR_D 54,61; вычислено MR_D 54,68.

Найдено %: P 14,47
$C_9H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 14,87

Из фракции с т. кип. 155—160° при 8 мм при повторной перегонке был выделен дигексиловый эфир метилфосфиновой кислоты (3 г): т. кип. 158,5—160° при 8 мм; d_0^{20} 0,9441; n_D^{20} 1, 1,4300.

Этилоктиловый эфир метилфосфиновой кислоты

В колбу с дефлегматором Видмера помещено 17 г диэтилового эфира метилфосфиновой кислоты, 18 г н.октилового спирта и кусочек натрия (0,05—0,1 г). Начало отгонки спирта при температуре бани 190°. Баня держалась при температуре 205—210°, под конец была нагрета до 218°. В течение 4 час. отогналось 6 мл спирта. Под конец нагревания в колбе выпал небольшой осадок белого цвета. При перегонке отогнался октиловый спирт (т. кип. 65—130° при 9 мм), фракция с т. кип. 130—155° при 10 мм, 15 г,и фракция с т. кип. 175—177° при 2 мм. При перегонке фракция с т. кип. 130—155° при 10 мм почти целиком перешла в пределах одного градуса. Выход 6 г. Этилоктиловый эфир метилфосфиновой кислоты имел следующие константы: т. кип. 134—135,5° при 7 мм; d_0^{20} 0,9519; n_D^{20} 1,4312; найдено MR_D 64,26; вычислено MR_D 63,92.

Найдено %: P 12,77
$C_{11}H_{25}O_3P$. Вычислено %: P 13,11

Фракция с т. кип. 175—177° при 2 мм представляла диоктиловый эфир метилфосфиновой кислоты (3,5 г). При вторичной перегонке она имела т. кип. 202—204° при 7 мм; d_0^{20} 0,9269; n_D^{20} 1,4380.

Этилдециловый эфир метилфосфиновой кислоты

В колбочку с дефлегматором Видмера помещено 16 г диэтилового эфира метилфосфиновой кислоты, 20 г децилового спирта и внесен натрий (0,05—0,1 г). Спирт начал отгоняться при температуре бани 165°, температура поддерживалась 215—220°, под конец отгонки спирта повышалась до 225°. Через 4 часа спирта отогналось 5,5 мл. В колбе выпал небольшой белый осадок. При перегонке были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 72—145° при 9 мм
Фр. II, т. кип. 145—155° при 5 мм
Фр. III, т. кип. 155—230° при 5 мм

При перегонке фракций II и III были выделены этилдециловый эфир метилфосфиновой кислоты (10 г) со следующими константами: т. кип. 151—152° при 4 мм; n_D^{20} 1,4325; d_0^{20} 0,9504; найдено MR_D 72,37; вычислено MR_D 73,15.

Найдено %: P 11,83
$C_{13}H_{29}O_3P$. Вычислено %: P 11,72

Из высококипящих фракций был выделен дидециловый эфир метилфосфиновой кислоты (4 г) со следующими константами: т. кип. 226,5—227,5 при 5 мм; n_D^{20} 1,4430; d_0^{20} 0,9177.

Этилгексиловый эфир гексилфосфиновой кислоты

Необходимый для переэтерификации диэтиловый эфир гексилфосфиновой кислоты [2] был получен действием бромистого гексила на триэтилфосфит. В колбу с небольшим дефлегматором помещено 20 г триэтилфосфита и 25 г бромистого гексила. Колба нагревалась на сплаве Вуда. Бромистый этил начал отгоняться при температуре бани 160°. Под конец отгонки температура бани 200°. При перегонке было выделено 6 г бромистого гексила и диэтиловый эфир гексилфосфиновой кислоты. После двух перегонок он имел: т. кип. 123,5—125,5° при 8,5 мм; d_0^{20} 0,9659; n_D^{20} 1,4295.

Переэтерификация диэтилового эфира гексилфосфиновой кислоты гексиловым спиртом

Переэтерификация не идет без катализатора, не идет также с фосфорной кислотой и камфорсульфокислотой в качестве катализатора и происходит в присутствии металлического натрия. В колбу с небольшим дефлегматором помещено 12 г диэтилового эфира гексилфосфиновой кислоты и 15 г гексилового спирта и внесен небольшой кусочек натрия. Спирт начал отгоняться при температуре бани 180—190°. Отогналось 3,5 мл спирта. При перегонке в вакууме отогнался гексиловый спирт, т. кип. 62—65° при 9 мм, и выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 125—137° при 9 мм
Фр. II. т. кип. 139—147° при 8 мм
Фр. III. т. кип. 189—192° при 8 мм

В результате нескольких разгонок этих фракций получен этилгексиловый эфир гексилфосфиновой кислоты (5 г) со следующими константами: т. кип. 162,5—163,5° при 9 мм; d_0^{20} 0,9357; n_D^{20} 1,4350; найдено MR_D 77,62; вычислено MR_D 77,77; γ^{20} 28,3.

Найдено %: P 11,04; 10,93
$C_{14}H_{31}O_3P$. Вычислено %: P 11,1

При каждой из перегонок, очевидно, вследствие диспропорционирования, получалось новое количество фракции с т. кип. 162,5—163,5° при 9 мм.

Этилоктиловый эфир октилфосфиновой кислоты

Необходимый для переэтерификации диэтиловый эфир октилфосфиновой кислоты был получен действием бромистого октила на триэтилфосфит [2]. Взято 18,8 г триэтилфосфита и 27 г бромистого октила. Бромистый этил отгонялся при температуре бани под конец реакции до 200°. Отогналось бромистого этила 4,5 мл. При перегонке выделены бромистый октил с т. кип. 85—90 при 11 мм и фракция с т. кип. 145—152° при 10 мм. Из последней фракции получен диэтиловый эфир октилфосфиновой кислоты (18 г) со следующими константами: т. кип. 149,5—150,5° при 10 мм; d_0^{20} 0,9490; n_D^{20} 1,4335; γ^{20} 28,7.

В колбу с небольшим дефлегматором Видмера помещено 13 г диэтилового эфира октилфосфиновой кислоты и 17 г н.октилового спирта и 0,1 г натрия. Этиловый спирт начал отгоняться при температуре бани 200°. Спирта через 5 час. отогналось 2,5 мл. Под конец отгонки температура бани 215°. При перегонке получено 11,5 г октилового спирта, 2,5 г фракции с т. кип. 85—185° при 9 мм и фракции с т. кип. 185—200° при 4 мм. При перегонке наблюдалось сильное пенообразование.

При перегонке высшей фракции был выделен этилоктиловый эфир октилфосфиновой кислоты в очень небольшом количестве со следующими константами: т. кип. 192,5—194° при 4 мм; d_0^{20} 0,9188; n_D^{20} 1,4412; найдено MR_D 96,16; вычислено MR_D 96,24; γ^{20} 28,8.

Найдено %: P 9,30; 9,20
$C_{18}H_{39}O_3P$. Вычислено %: P 9,26

Эфир представляет вязкую жидкость слабожелтого цвета.

Дигексиловый эфир гексилфосфиновой кислоты

а) Был получен изомеризацией тригексилфосфита (т. кип. 171—173° при 5 мм) в присутствии гексилбромида (т. кип. 47,5—48° при 15 мм) по схеме А. Е. Арбузова. 7 г тригексилфосфита нагревалось в колбе с воздушным холодильником с 1,5 г гексилбромида в течение 7 час. Температура бани 160—200°. При перегонке в вакууме отогнался гексилбромид, затем происходило некоторое разложение, а затем отгонялся дигексиловый эфир гексилфосфиновой кислоты с т. кип. 183,5—184,5° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,4420; d_0^{20} 0,9205; найдено MR_D 96,12; вычислено MR_D 96,24; γ^{20} 28,2.

Найдено %: P 9,32; 9,13
$C_{18}H_{39}O_3P$. Вычислено %: P 9,24

б) Дигексилфосфористая кислота была получена действием PCl_3 (14 г) на гексиловый спирт (31 г) при охлаждении снегом. Хлористый водород отсасывался в вакууме. При перегонке был получен хлористый гексил с т. кип. 134—135° (8 г) и дигексилфосфористая кислота с т. кип. 153—155° при 6 мм; n_D^{20} 1,4340, в количестве 19 г, или 76% от теории.

Из 19 г дигексилфосфористой кислоты (т. кип. 153—155° при 6 мм) и 1,7 г натрия в 100 мл бензола был получен раствор дигексилфосфористого натрия. Натрий полностью прореагировал за 3 часа при нагревании на водяной бане. К полученному раствору прибавлялся постепенно бромистый гексил (13 г, т. кип. 66° при 34 мм) и колба нагревалась снова 3,5 часа. Выпавший при реакции коллоидный осадок бромистого натрия отмыт водой дважды при осторожном встряхивании массы в делительной воронке. Отделенный бензольный раствор высушен хлористым кальцием. Бензол отогнан. Перегонка в вакууме. Отогналось небольшое количество гексилбромида и выделена фракция с. т. кип. 178—180° при 2,5 мм. Остался густой остаток натриевой соли дигексилфосфористой кислоты. При по-

вторной перегонке получено вещество с т. кип. 192—193° при 6,5 мм; n_D^{20} 1,4410; d_0^{20} 0,9215; найдено MR_D 95,82; вычислено MR_D 96,24; γ^{20} 28,2.

Найдено %: P 8,90; 9,23
$C_{18}H_{39}O_3P$. Вычислено %: P 9,24

Диоктиловый эфир октилфосфиновой кислоты

Диоктиловый эфир октилфосфиновой кислоты получен двумя способами:

а) Изомеризацией триоктилфосфита (т. кип. 212—214° при 2 мм, 16 г) аналогично дигексиловому эфиру гексилфосфиновой кислоты в присутствии 2,5 г октилбромида (т. кип. 196—197,5°). Смесь нагревалась в течение 12 час. Температура бани 160—200°. В конце нагревания появилась легкая желтоватая окраска жидкости. Перегонка в вакууме. Сначала отогнался октилбромид. В начале гонки эфира сильное разложение, затем выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 223—227° при 3 мм
Фр. II, т. кип. 234,5—236,5° при 3,5—4 мм

При вторичной перегонке выделен эфир с т. кип. 234,5—235° при 3 мм; n_D^{20} 1,4450; d_0^{20} 0,9034; найдено MR_D 123,37; вычислено MR_D 123,95; γ^{20} 28,9.

Найдено %: P 7,39; 7,35
$C_{24}H_{51}O_3P$. Вычислено %: P 7,40

б) Из 14,5 г диоктилфосфористой кислоты (полученной переэтерификацией диэтилфосфористой кислоты) и 1,0 г натрия в 150 мл бензола был получен раствор диоктилфосфористого натрия; к нему прибавлялся порциями бромистый октил (9 г). Для окончания реакции колба нагревалась 3 часа на водяной бане. Бромистый натрий не отстаивается. Он был осажден прибавлением 0,5 мл воды, отцентрифугирован, бензольный раствор высушен хлористым кальцием и бензол отогнан. В результате трех перегонок был получен диоктиловый эфир октилфосфиновой кислоты (7 г) со следующими константами: т. кип. 236,5—237° при 3 мм; d_0^{20} 0,9028; n_D^{20} 1,4477; найдено MR_D 124,0; вычислено MR_D 123,95; γ^{20} 29,0.

Найдено %: P 7,69
$C_{24}H_{51}O_3P$. Вычислено %: P 7,40

Динониловый эфир нонилфосфиновой кислоты

Был получен изомеризацией тринонилфосфита (т. кип. 186,5—188° при 0,018 мм, 9 г) в присутствии нонилбромида (т. кип. 80—81° при 5,5 мм, 2 г) при нагревании в течение 7 час. при температуре бани 160—200°. Жидкость в колбе слегка пожелтела. При перегонке отогнался нонилбромид и после легкого разложения перегнался эфир с т. кип. 214,5—216° при 0,5 мм почти досуха; n_D^{20} 1,4450; d_0^{20} 0,8904; найдено MR_D 137,71; вычислено MR_D 137,80; γ^{20} 28,5.

Найдено %: P 6,60; 6,64
$C_{27}H_{57}O_3P$. Вычислено %: P 6,73

Дидециловый эфир децилфосфиновой кислоты

а) Эфир получен изомеризацией при нагревании 13 г тридецилфосфита (т. кип. 250— 252° при 2,5 мм неисправлено) с 3 г децилбромида (т. кип. 122—123° при 18 мм) в течение 16 час. при температуре бани 160—200°. Вещество сильно пожелтело. После отгонки небольшого количества де-

цилбромида вещество сначала сильно разлагалось; было перегнано с применением ртутного насоса при т. кип. 241,5—243° при 0,5 мм. Большего разряжения при перегонке получить не удалось. В конце перегонки — неперегоняющийся остаток и сильное разложение. Константы полученного эфира: n_D^{20} 1,4510; d_0^{20} 0,8946; найдено MR_D 151,30; вычислено MR_D 151,66; γ^{20} 29,7.

Найдено %: P 6,56; 6,48

$C_{30}H_{63}O_3P$. Вычислено %: P 6,16

б) Дидецилфосфористая кислота была получена действием треххлористого фосфора на дециловый спирт. К 24 г децилового спирта при охлаждении снегом прикапывался треххлористый фосфор. Хлористый водород отсасывался при комнатной температуре в вакууме. При перегонке было получено 8 г хлористого децила с т. кип. 67—69° при 9 мм и 15 г дидецилфосфористой кислоты с т. кип. 188—194° при 0,5 мм (85% от теории).

Действие бромистого децила на дидецилфосфористый натрий

Из 14 г дидецилфосфористой кислоты, 0,9 г натрия в 100 мл бензола был приготовлен раствор дидецилфосфористого натрия. К нему был прибавлен бромистый децил (8,7 г). Бромистый натрий не выпадает. При нагревании большое пенообразование, которое постепенно уменьшалось. Нагревание с обратным холодильником продолжалось 5 час. Бромистый натрий был отмыт водой. Эмульсия плохо отстаивается. Был прибавлен эфир и хлористый натрий. Эфирно-бензольный раствор сушился хлористым кальцием и эфир и бензол отгонялись. При перегонке был получен дидециловый эфир децилфосфиновой кислоты с т. кип. 234—235° при 0,8 мм (11 г). После повторной перегонки эфир имел следующие константы: т. кип. 230,5—231,5° при 0,07 мм; d_0^{20} 0,8932; n_D^{20} 1,4522; найдено MR_D 151,93; вычислено MR_D 151,66; γ^{20} 29,6.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы следующие эфиры алкилфосфиновых кислот: дибутиловый, дигексиловый, диоктиловый и дидециловый эфиры метилфосфиновой кислоты, дигексиловый эфир гексилфосфиновой кислоты, диоктиловый эфир октилфосфиновой кислоты, динониловый эфир нонилфосфиновой кислоты, дидециловый эфир децилфосфиновой кислоты.

2. Впервые реакцией переэтерификации получены смешанные эфиры алкилфосфиновых кислот: этилгексиловый, этилоктиловый, этилдециловый эфиры метилфосфиновой кислоты и этилгексиловый гексилфосфиновой кислоты и этилоктиловый эфир октилфосфиновой кислоты.

3. Определены парахоры эфиров алкилфосфиновых кислот и сделаны заключения о поправках на взаимодействие цепей.

Научно-исследовательский институт химии
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Плец, Органические соединения фосфора; Изд. Оборон. пром., 1940; G. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, 121—125 и 148—151.
2. A. H. Ford-Moore, J. H. Williams, J. Chem. Soc. 1465 (1947); G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 67, 1180 (1945).
3. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 733 (1951); В. С. Виноградова, Учен. зап. Казанского ун-та 110, кн. 9, 67 (1950).
4. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН 83, 79 (1952); G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 73, 49, 89 (1951).
5. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 459 (1947); В. С. Виноградова, Уч. зап. Казанского ун-та 110, кн. 9, 24 (1950).
6. К. Бернхауер, Введение в технику лабораторных работ по органической химии, ОНТИ, 1935, стр. 72.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. И. РАЗУМОВ, О. А. МУХАЧЕВА, СИМ-ДО-ХЕН

О НЕКОТОРЫХ ЭФИРАХ АЛКИЛТИОФОСФИНОВЫХ, АЛКИЛСЕЛЕНОФОСФИНОВЫХ, ДИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ И АЛКИЛФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ И МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ПОСЛЕДНИМ

Последние годы, занимаясь изучением некоторых своеобразных свойств различных производных алкилфосфиновых кислот, мы получили довольно интересные результаты. Было закономерно проверить подобные же свойства у их тиоаналогов. Последние, в частности эфиры алкилтиофосфиновых кислот, могут быть получены путем присоединения серы к эфирам алкилфосфинистых кислот типа $RP(OR)_2$. Можно было ожидать, что присоединение серы к подобным эфирам должно протекать достаточно легко. А. Е. Арбузов в одной из своих работ [1] указывает, что замещение в эфирах типа $P(OR)_3$ групп OR на R должно вести к увеличению способности протекания реакций присоединения, а также и реакций изомеризации (или перегруппировки), так как последние протекают тем легче (при прочих равных условиях), чем сильнее в них развита способность к реакциям присоединения.

А. Е. Арбузовым был установлен ясно выраженный параллелизм между скоростями реакций присоединения серы к некоторым производным P^{III} и реакциям изомеризации. Следовательно, надо было ожидать у эфиров алкилфосфинистых кислот не только увеличения способности присоединения серы по сравнению с эфирами типа $P(OR)_3$, но также и увеличения скорости реакции изомеризации. Действительно, как видно будет далее, синтезированные нами некоторые эфиры алкилфосфинистых кислот обнаруживают чрезвычайно большую способность к реакциям присоединения и бо́льшую легкость изомеризации по сравнению с эфирами типа $P(OR)_3$ и $ArP(OR)_2$. В то же время А. Е. Арбузов в той же работе отмечает, что вопрос о причине увеличения скорости изомеризации в ряду фосфористых эфиров остается открытым. Способность к реакции присоединения, а следовательно, в известной мере и к реакции изомеризации, может быть объяснена, нам кажется, следующим образом. Реакции присоединения у P^{III}, очевидно, должны зависеть от наличия необобщенной пары электронов, а также и от характера заместителей валентностей фосфора. При большем отрицательном и меньшем положительном индукционном эффекте заместителя, соединения с P^{III} будут менее склонны к реакциям присоединения. Поэтому склонность P^{III} к реакциям присоединения должна уменьшаться в ряду:

$$R_3P > R_2P(OR) > RP(OR)_2 > P(OR)_3,$$

где R — жирный радикал.

С другой стороны, наличие координационно ненасыщенного атома с кратными связями в заместителе рядом с P^{III} должно снижать способность P^{III} к реакциям присоединения. Например в соединении

$$C_6H_5-\ddot{P}(OR)_2$$

возможно смещение электронов [схема: бензольное кольцо с $-\ddot{P}-(OR)_2$], благодаря чему эфиры арилфосфинистых кислот должны быть менее склонны к реакциям присоединения, нежели соответствующие им эфиры алкилфосфинистых кислот, при прочих равных условиях: $RP(OR)_2 > ArP(OR)_2$.

Действительно, синтезированные нами некоторые эфиры алкилфосфинистых кислот, по проведенным некоторым сравнительным наблюдениям, значительно легче присоединяют серу, галоиды и изомеризуются в соответствующие эфиры фосфиновых кислот, нежели эфиры типа $P(OR)_3$ и $ArP(OR)_2$. Так, присоединение брома к эфиру $P(OC_4H_9)_3$-изо А. Е. Арбузов осуществлял медленным добавлением сухого брома при обыкновенной температуре. Подобную реакцию трудно осуществить при обыкновенной температуре, например с эфиром $C_4H_9P(OC_4H_9)_2$-изо, и обычно требуется значительное охлаждение до —15, —20°, чтобы сохранить продукты реакции. Присоединение к эфирам типа $P(OR)_3$ серы А. Е. Арбузовым осуществлялось обычно в растворе сероуглерода. Для эфиров типа $RP(OR)_2$ мы брали бензол в качестве растворителя, но сера, а также и селен легко присоединяются и без растворителя, в обоих случаях со значительным выделением тепла. Такая же картина наблюдается и при реакциях изомеризации. Эфиры $C_2H_5P(OC_2H_5)_2$ или $C_4H_9P(OC_4H_9)_2$-изо значительно легче и быстрее изомеризуются, чем соответствующие им фосфиты. Так, например, А. Е. Арбузов указывает, что для изомеризации эфира $P(OC_4H_9)_3$-изо требуется нагревание 5 час. при температуре 160°, тогда как для изомеризации эфира $C_4H_9P(OC_4H_9)_2$-изо требуется 3 часа при температуре 100°, при прочих равных условиях.

Естественно, что эфир $C_2H_5P(OC_2H_5)_2$ изомеризуется еще легче. Для этого достаточно нагревания в течение 2 час. при температуре 70°. Эти эксперименты подтверждают вышеизложенное объяснение причины увеличения скоростей реакций присоединения для веществ типа $RP(OR)_2$ по сравнению, например, с соединениями типа $P(OR)_3$.

Эфиры алкилфосфинистых кислот готовились из соответствующих алкилдихлорфосфинов [2,3] действием на них спирта в присутствии основания с выходом эфира до 85% от теории по схеме:

$$RPCl_2 + 2ROH + 2C_5H_5N \rightarrow RP(OR)_2 + 2C_5H_5N\cdot HCl.$$

Эфиры алкилфосфинистых кислот с жирным радикалом в литературе не описаны и сами по себе представляют безусловный интерес. К тому же они могли служить исходными продуктами для получения необходимых нам производных алкилтиофосфиновых кислот. Были получены эфиры состава:

$$C_2H_5P(OC_2H_5)_2 \quad \text{и} \quad C_4H_9P(OC_4H_9)_2\text{-изо}.$$

Эфиры — легко подвижные жидкости с неприятным характерным запахом, жадно соединяющиеся с кислородом воздуха. Используя указанную способность эфиров типа $RP(OR)_2$ к реакциям присоединения, мы получили желательные эфиры алкилтиофосфиновых кислот путем присоединения к ним серы. Таким путем были получены эфиры:

$$\underset{\overset{\|}{S}}{C_2H_5P}(OC_2H_5)_2 \quad \text{и} \quad \underset{\overset{\|}{S}}{C_4H_9P}(OC_4H_9)_2\text{-изо}.$$

Выходы эфиров близки к количественным. Эфиры являются бесцветными жидкостями с довольно приятным запахом. В литературе известен лишь один эфир подобного типа: $\text{изо-}\underset{\overset{\|}{S}}{C_5H_{11}P}(OC_2H_5)_2$, описанный Гишаром в прошлом столетии [4]. При обмылениях эфиров алкилтиофосфино-

вых кислот были получены соответствующие кислоты в виде парафинообразных продуктов, изучение которых не закончено.

При описанном методе получения эфиров алкилтиофосфиновых кислот, как видно, в качестве исходных продуктов требуются эфиры алкилфосфинистых кислот. Последние очень жадно присоединяют кислород воздуха и тем доставляют некоторые затруднения при работе с ними. Чтобы избежать указанной фазы приготовления эфиров, нами был испытан и другой метод получения эфиров алкилтиофосфиновых кислот. Для этой цели сера присоединялась непосредственно к дихлорфосфину по схеме:

$$RPCl_2 + S \rightarrow \underset{\underset{S}{\|}}{RPCl_2}$$

Далее хлор замещался на алкоксильную группу или действием алкоголята или спирта в присутствии третичного основания.

Присоединение серы к алкилдихлорфосфину осуществил ранее и Гишар [4], для чего он нагревал дихлорфосфин с серой в запаянной трубке при температуре 125°. Выходы продуктов он не указывает. Нами это осуществлено гораздо легче, путем нагревания дихлорфосфина в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа в присутствии катализатора ($AlCl_3$). Выходы при этом близки к количественным.

Замещение хлора в сульфохлориде на алкоксильную группу лучше производить алкоголятом, так как при действии спирта эфиры получаются с неприятным запахом и требуют дополнительной промывки водой. После указанной дополнительной операции эфиры приобретают весьма незначительный кислый характер, не отличаясь, однако, сколь-либо значительно по своим константам от эфиров, полученных другим методом.

Так же легко, с выделением значительного количества тепла, присоединяется к эфирам алкилфосфинистых кислот и селен. В результате чего были получены не описанные в литературе эфиры алкилселенофосфиновых кислот. Для реакции был взят растертый в порошок «металлический» селен, который присоединяется к эфирам как в растворителе, так и без растворителя по схеме:

$$RP(OR)_2 + Se \rightarrow \underset{\underset{Se}{\|}}{RP}(OR)_2.$$

Реакции изомеризации эфиров алкилфосфинистых кислот протекают очень легко, как было сказано выше, и протекают по арбузовскому типу:

$$RP(OR)_2 + RX \longrightarrow \left[\begin{matrix} R \diagdown \; \diagup OR \\ P \\ R \diagup \; \diagdown O \boxed{R} \\ \boxed{X} \end{matrix}\right] \longrightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{R_2P}OR + RX,$$

в результате чего были получены эфиры диалкилфосфиновых кислот, не описанные в литературе.

Эфиры диалкилфосфиновых кислот легко хлорируются пятихлористым фосфором, в результате чего были получены хлорангидриды диалкилфосфиновых кислот типа $\underset{\underset{O}{\|}}{R_2P}Cl$.

Омылением эфиров диалкилфосфиновых кислот были получены соответствующие кислоты в виде парафинообразных продуктов, изучение которых не закончено. Одна из подобных кислот изо-$(C_4H_9)_2POH$ описана в литературе [5] в виде маслянистой жидкости.

Синтезированные продукты и их константы представлены в таблице.

Таблица

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	d_0^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Выход в % от теории
1	изо-$C_4H_9PCl_2$	48,5—49	12	1,1720	1,4719	38,54	38,15	26
2	$C_2H_5PCl_2$ ‖ S	82,5	45,5	1,3550	1,5413	—	—	80
3	$C_2H_5P(OC_2H_5)_2$	137—139	760	0,9064	1,4222	42,0	41,33	60
4	изо-$C_4H_9P(OC_4H_9$-изо$)_2$	105,5—107,5	12,5	0,8677	1,4290	69,20	69,04	85
5	$C_2H_5P(OC_2H_5)_2$ ‖ S	86,5—87	12	1,0349	1,4617	—	—	80
6	изо-$C_4H_9P(OC_4H_9$-изо$)_2$ ‖ S	135,5—136	12	0,9636	1,4420	—	—	Количественный
7	$C_2H_5P(OC_2H_5)_2$ ‖ Se	97,5	11	1,2743	1,4872	—	—	75
8	изо-$C_4H_9P(OC_4H_9$-изо$)_2$ ‖ Se	144—146	14	1,084	1,4571	—	—	90
9	$(C_2H_5)_2POC_2H_5$ ‖ O	91—92	14	0,9964	1,4301	38,89	39,13	65
10	(изо-$C_4H_9)_2POC_4H_9$-изо ‖ O	99—102	3	0,9151	1,4311	66,21	66,47	80
11	$(C_2H_5)_2PCl$ ‖ O	108—109,5	16	1,1394	1,4647	34,07	33,59	70
12	$C_2H_5P(OH)_2$ ‖ S	Парафинообразное вещество	—	—	—	—	—	—
13	изо-$C_4H_9P(OH)_2$ ‖ S	То же	—	—	—	—	—	—
14	C_2H_5POH ‖ O	»	—	—	—	—	—	—
15	(изо-$C_4H_9)_2POH$ ‖ O	»	—	—	—	—	—	—

Примечание. Атомная рефракция Р в производных алкилфосфинистых кислот принята равной 7,04.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез этилового эфира этилфосфинистой кислоты. Взято в реакцию 50 г этилдихлорфосфина, 35 г этилового спирта и 60 г пиридина. Условия опыта те же, что и при получении изобутилового производного [2]. Выход чистого продукта 34 г (60% от теории); т. кип. 137—139°; d_0^{20} 0,9064; n_D^{20} 1,4222; найдено MR_D 42,0; вычислено MR_D 41,33. Эфир — бесцветная жидкость с неприятным запахом; жадно соединяется с кислородом воздуха, значительно сильнее, нежели его изобутиловый гомолог.

Хорошо растворяется в бензоле, эфире и ряде других органических растворителях.

Найдено %: P 20,24; 20,38
$C_6H_{15}PO_2$. Вычислено %: P 20,66

2. Присоединение брома к этиловому эфиру этилфосфинистой кислоты. В пробирку, охлажденную снегом с солью, помещено 1,1 г эфира и беспрерывно подавался ток углекислого газа. Затем постепенно добавлялся бром до слегка желтого окрашивания. Ушло брома 1,09 г. По теории требуется 1,17 г. Однобромистая медь дает с этиловым эфиром этилфосфинистой кислоты кристаллическое соединение.

3. Синтез этилового эфира этилтиофосфиновой кислоты. В колбу, соединенную с обратным холодильником и мешалкой, помещено 24,4 г этилового эфира этилфосфинистой кислоты. Туда же добавлено пятикратное количество сухого бензола. В раствор пропускался углекислый газ и небольшими порциями добавлено серы в количестве 5,2 г. Температура реакции регулировалась количеством добавляемой серы с таким расчетом, чтобы она не поднималась выше 60°. Бензол отогнан, а продукт подвергнут фракционной разгонке; т. кип. 86,5—87° при 12 мм; выход 25 г (80% от теории); d_0^{20} 1,0349]; n_D^{20} 1,4617. Эфир — бесцветная жидкость, дымящая на воздухе, с приятным освежающим запахом. В воде очень плохо растворима.

Найдено %: S 17,79; 17,64
$C_6H_{15}O_2PS$. Вычислено %: S 17,58

Омылением эфира, а также соответствующего сульфохлорида получена кислота в виде парафинообразного продукта.

4. Синтез этилового эфира диэтилфосфиновой кислоты. Взято 15 г эфира и 15,5 г иодистого этила. Нагревание велось при 70° в запаянной трубке с перерывом через каждый час для наблюдения за изменением объема жидкости. После 2 час. нагревания объем не изменился. В дальнейшем иодистый этил отогнан, а полученный продукт перегнан в вакууме. Получена бесцветная жидкость со слабым приятным запахом; т. кип. 91—92° при 14 мм; выход 9,7 г (64,5% от теории); d_0^{20} 0,9964; n_D^{20} 1,4301; MR_D 38,89, вычислено 39,13.

Найдено %: P 20,28; 20,72
$C_6H_{15}O_2P$. Вычислено %: P 20,66

5. Присоединение серы к этилдихлорфосфину. В трехгорлую колбу, соединенную с обратным холодильником, мешалкой и трубкой, по которой подавалась или углекислота или азот, взято 22 г этилдихлорфосфина. Температура измерялась термометром, погруженным в жидкость. Добавлено сразу 5,5 г серы, и реакционная жидкость доведена до кипения (112°). При перемешивании вся сера растворилась. Далее нагревание прекращено, остановлена мешалка и быстро всыпано 0,6 г хлористого алюминия, смешанного с 0,2 г серы. Происходит бурная реакция; температура поднимается до 150°. Далее масса нагревается в течение 2 час. Конечная температура 172°, выше которой она не поднимается. Продукт перегоняется в вакууме; т. кип. 82,5° при 45,5 мм. Выход 22 г (80% от теории); d_0^{20} 1,3550; n_D^{20} 1,5413; бесцветная жидкость с резким запахом. С водой при комнатной температуре в реакцию не вступает, оставаясь в виде масла на дне колбы. Литературные данные [2]: т. кип. 80—82° при 50 мм; d_0^{20} 1,36.

Найдено %: S 20,19; 20,06
$C_2H_5PSCl_2$. Вычислено %: S 19,63

6. Синтез этилового эфира этилтиофосфиновой кислоты через сульфохлорид. Эфир был получен из 30 г сульфохлорида, 17 г спирта и 29 г пиридина в ксилоле; во второй раз эфир был получен в спиртовом растворе действием алкоголята. В обоих случаях реакция велась в трехгорлой колбе, соединенной с мешалкой и обратным холодильником. Первый метод менее удовлетворителен, так как дает эфир с небольшим неприятным запахом, даже после промывки его водой, и, кроме того, требуется нагревание до высокой температуры. Полученный эфир имеет слегка кислый характер, чего не наблюдается при действии алкоголятом или путем присоединения серы к этиловому эфиру этилфосфинистой кислоты.

7. Синтез этилового эфира этилселенофосфиновой кислоты. Взято 15 г этилового эфира этилфосфнистой кислоты и 7,9 г «металлического» селена в круглодонную колбу с мешалкой и обратным холодильником. Селен быстро присоединяется и температура с 19° поднимается до 85°. Продукт был перегнан в вакууме; т. кип. 97,5° при 11,5 мм. Выход 17 г (75% от теории); d_0^{20} 1,2743; n_D^{2} 1,4872.

Найдено %: Se 34,20; 33,82

$C_6H_{15}O_2PSe$. Вычислено %: Se 34,49

Этиловый эфир этилселенофосфиновой кислоты представляет собой бесцветную жидкость со слабым характерным запахом.

8. Синтез хлорангидрида диэтилфосфиновой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещено 27 г этилового эфира диэтилфосфиновой кислоты, растворенного в двухкратном количестве четыреххлористого углерода. Постепенно к эфиру при температуре 30° добавлялся пятихлористый фосфор. В конце температура была доведена до 60°. Образовавшаяся хлорокись фосфора и растворитель отогнаны в легком вакууме, а затем перегнан полученный хлорангидрид. Температура кипения полученного вещества 108—109,5° при 16 мм. Выход 17 г (70% от теории); d_0^{20} 1,1394; n_D^{20} 1,4647; найдено MR_D^{20} 34,07; вычислено MR_D 33,59.

Найдено %: Cl 25,40; 25,54

$C_4H_{10}OPCl$. Вычислено %: Cl 25,27

9. Синтез изобутилдихлорфосфина. Изобутилдихлорфосфин не описан в литературе; синтезирован из 18,22 г магния, 110 г иодистого кадмия, 113 г бромистого изобутила и 130 г треххлористого фосфора. Получено в аналитически чистом виде 30 г (26% от теории). Бесцветная жидкость с характерным запахом, менее сильным, нежели у его этилового гомолога; т. кип. 48,5—49° при 12 мм; d_0^{20} 1,172; n_D^{20} 1,4719; найдено MR_D 38,54; вычислено MR_D 38,15.

Найдено %: Cl 43,75; 43, 52

$C_4H_9PCl_2$. Вычислено %: Cl 44,20

10. Синтез изобутилового эфира изобутилфосфинистой кислоты. В круглодонную трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой было помещено 28 г изобутилового спирта и 30 г пиридина, растворенных в сухом эфире. При небольшом охлаждении постепенно добавлялось 30 г изобутилдихлорфосфина. Хлоргидрат отфильтрован. Эфир отогнан и продукт перегнан в вакууме. Выход 36 г (85% от теории). Получена бесцветная жидкость с характерным запахом, слегка напоминающим запах фосфитов; т. кип. 105,5—107,5° при 12,5 мм, d_0^{20} 0,8677; n_D^{20} 1,4290; найдено MR_D 69,20; вычислено MR_D 69,60.

Найдено %: P 13,24; 13,38

$C_{12}H_{27}PO_2$. Вычислено %: P 13,28

11. Присоединение брома к изобутиловому эфиру изобутилфосфинистой кислоты. В пробирку, охлажденную до —15°, помещено 1,021 г эфира. Для предупреждения взаимодействия с кислородом в нее все время пропускался углекислый газ. Затем медленно добавлен бром. Израсходовано брома 0,7 г до слегка желтого окрашивания (по теории требуется 0,7 г). Присоединение идет количественно, с большим выделением тепла.

12. Присоединение однобромистой меди к изобутиловому эфиру изобутилфосфинистой кислоты. В реакцию взято 0,94 г эфира и добавлено 0,57 г однобромистой меди. Температура поднялась с 17 до 60°. Кристаллический продукт выделить не удалось. Образовалось бесцветное сиропообразное вещество.

13. Синтез изобутилового эфира изобутилтиофосфиновой кислоты. Эфир получен присоединением серы к изобутиловому эфиру изобутилфосфинистой кислоты. В колбу, соединенную с обратным холодильником, взято 5 г эфира в растворе сухого бензола и добавлено рассчитанное количество серы. Температура поднялась с 18 до 90°. Бензол отогнан, а полученный продукт перегнан в вакууме. Выход количественный. Бесцветная жидкость со слабым приятным запахом; т. кип 135—136,5° при 12 мм; d_0^0 0,9865; d_0^{20} 0,9636; n_D^{20} 1,4480.

Найдено %: S 11,90, 11,84
$C_{12}H_{27}O_2PS$. Вычислено %: S 12,0

3 г эфира омылено кипячением с концентрированной соляной кислотой в колбе с обратным холодильником. Кислота — парафинообразное вещество, изучение которого не закончено.

14. Синтез изобутилового эфира изобутилселенофосфиновой кислоты. В колбу, соединенную с обратным холодильником, взято 9 г изобутилового эфира изобутилфосфинистой кислоты. К нему (без растворителя) добавлено 3 г «металлического», селена, растертого в порошок. Температура с 18° поднялась почти до 80°. Далее продукт был нагрет на водяной бане 1 час, а затем перегнан в вакууме. Получена бесцветная жидкость с характерным запахом; т. кип. 144—146° при 14 мм; d_0^{20} 1,084; n_D^{20} 1,4571. Выход 11 г (выше 90% от теории).

Найдено %: Se 24,80; 24,90
$C_{12}H_{27}O_2PSe$. Вычислено %: Se 25,20

15. Синтез изобутилового эфира диизобутилфосфиновой кислоты. Взято 12 г изобутилового эфира изобутилфосфинистой кислоты и 9 г иодистого изобутила. Смесь нагревалась в запаянной трубке 3 часа при температуре 100° с перерывами через каждый час для наблюдения над изменением объема жидкости. Через 3 часа изменение объема содержимого в трубке закончилось. Продукт перегнан в вакууме. Бесцветная жидкость со слабым характерным запахом. В воде не растворима. В эфире растворяется хорошо. Выход 9,5 г (80% от теории); т. кип. 99—102° при 3 мм; d_0^{21} 0,9151; n_D^{21} 1,4311; найдено MR_D 66,21; вычислено MR_D 66,47.

Найдено %: P 13,41; 13,25
$C_{12}H_{27}PO_2$. Вычислено %: P 13,28

4,5 г полученного эфира омылено в запаянной трубке концентрированной соляной кислотой при 150—160° в течение 3 час. Образовавшийся иодистый изобутил отделен. При вскрытии трубки ощущался запах изобутилена. Хлороводород выпарен в чашке. Кислота получена в виде парафинообразного продукта, исследование которого продолжается. Гофман, получивший ту же кислоту окислением фосфина, описывает ее как жидкость, не растворимую в воде [5].

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы некоторые эфиры алкилфосфинистых кислот.
2. Показана их способность к легкому присоединению галоида, серы, селена, полугалоидных солей меди, а также их легкая окисляемость.
3. Показана способность этилдихлорфосфина легко присоединять серу в присутствии катализатора.
4. Показана сравнительно более легкая способность эфиров $RP(OR)_2$ к реакции присоединения и изомеризации по сравнению с эфирами $P(OR)_3$ и $ArP(OR)_2$, а также дано объяснение этому явлению.
5. Синтезированы впервые эфиры диалкилфосфиновых и алкилселенофосфиновых кислот.
6. Даны методы синтеза алкилтиофосфиновых кислот.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступило 23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области превращения некоторых соединений фосфора, Казань, 1914.
2. R. B. Fox, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4147 (1950).
3. M. Kharasch, E. Jensen, S. Weinhause, J. org. Chem. **14**, 429 (1951).
4. F. Guichard, Ber. **32**, 1572 (1899).
5. A. Hofmann, Ber. **4**, 605 (1871).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Н. ПУДОВИК и Д. Х. ЯРМУХАМЕТОВА

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ И ТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 5. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЭФИРОВ ФЕНИЛ- И АЛКИЛФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ К ЭФИРАМ МЕТАКРИЛОВОЙ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Эфиры фосфонкарбоновых кислот, как было показано одним из нас [1], могут быть легко получены по разработанному нами новому методу их синтеза, заключающемуся в присоединении диалкилфосфористых кислот к эфирам α,β-непредельных карбоновых кислот. Реакции протекают в присутствии небольшого количества алкоголята натрия очень легко, с большим выделением тепла; эфиры фосфонкарбоновых кислот получаются обычно с высокими выходами. Так же успешно было проведено присоединение диалкилфосфористых кислот и к эфирам непредельных двухосновных кислот: малеиновой, фумаровой и ацетилендикарбоновой. В последнем случае были получены продукты присоединения двух молекул диалкилфосфористых кислот по тройной связи — соответствующие эфиры дифосфонянтарной кислоты.

В развитие и расширение наших предыдущих исследований мы решили изучить присоединение к эфирам непредельных карбоновых кислот эфиров арил- и алкилфосфинистых кислот. В качестве последних в настоящей работе нами были выбраны эфиры фенилфосфинистой и бутиловый эфир этилфосфинистой кислот. Необходимо отметить, что эфиры арил- и алкилфосфинистых кислот до настоящего времени были очень мало изучены. В литературе имеется описание только бутилового эфира фенилфосфинистой кислоты [2]; эфиры алкилфосфинистых кислот впервые были недавно синтезированы в нашей лаборатории Б. А. Арбузовым и Ризположенским [3]. Различные эфиры фенилфосфинистых кислот были нами синтезированы при действии на дихлорфенилфосфин соответствующих спиртов:

$$C_6H_5PCl_2 + 2ROH \rightarrow C_6H_5P\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OR\end{matrix} + 2HCl \rightarrow C_6H_5P\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OH\end{matrix} + RCl + HCl.$$

Константы и выход полученных веществ представлены в табл. 1.

Необходимо отметить, что этиловый эфир фенилфосфинистой кислоты в противоположность указанию Косолапова получался очень легко, с хорошим выходом и имел характерный запах, аналогичный другим представителям этого ряда. Поэтому мы сочли вполне возможным характеризовать его как чистое, индивидуальное вещество и применить для синтетических целей. При рассмотрении полученного ряда эфиров фенилфосфинистых кислот нами было обращено внимание также и на то обстоятельство, что значения вычисленных и найденных молекулярных рефракций имеют довольно значительные расхождения. Для всех синтезированных эфиров фенилфосфинистой кислоты значения найденной молекулярной рефракции превышали значения вычисленной от 1,1 до 1,5, что, повиди-

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C при 1 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!POH$	91—93	1,5322	1,1770	66
2	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>\!POH$	94—95	1,5231	1,1291	84
3	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (изо)\text{-}C_3H_7O \end{matrix}\!\!>\!POH$	106—107	1,5111	1,0922	70
4	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (изо)\text{-}C_4H_9O \end{matrix}\!\!>\!POH$	112—113	1,5081	1,0675	88
5	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ н.\ C_6H_{13}O \end{matrix}\!\!>\!POH$	139	1,5030	1,0388	60
6	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ н.\ C_7H_{15}O \end{matrix}\!\!>\!POH$	150	1,4996	1,0187	80
7	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ н.\ C_8H_{17}O \end{matrix}\!\!>\!POH$	155	1,4982	1,0079	78
8	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ н.\ C_9H_{19}O \end{matrix}\!\!>\!POH$	158—160	1,4900	0,9843	57

мому, может найти себе объяснение в конститутивном влиянии фенильной группы на атомную рефракцию фосфора.

Присоединение моноэфиров фенилфосфинистой кислоты к эфирам метакриловой и акриловой кислот проводилось нами по обычной методике, подробно описанной в предыдущих работах [4]. Реакции протекали очень энергично, с сильным разогреванием реакционных смесей. В качестве катализатора использовался этилат натрия в растворе абсолютного этилового спирта. Явления обмена радикалов между эфирными и спиртовыми группами не наблюдалось: во всех случаях были получены продукты присоединения с резкой точкой кипения, никаких побочных продуктов обнаружено не было. Реакции протекали по уравнению:

$$C_6H_5P\begin{matrix} OR' \\ OH \end{matrix} + CH_2 = CR'' - COOR''' \xrightarrow{C_2H_5ONa} C_6H_5P\begin{matrix} OR' \\ {}^{\parallel} \\ O \end{matrix} - CH_2 - CHR'' - COOR''',$$

где $R' = C_2H_5,\ C_4H_9,\ C_6H_{13},\ R'' = H$ или $CH_3;\ R''' = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7$.

При проведении реакций в аналогичных условиях между эфирами алкилфосфинистых кислот и различными эфирами акриловой и метакриловой кислот мы не смогли получить совершенно чистых продуктов.

Большинство из них имело растянутую температуру кипения [3—5], кроме основного продукта, получалось значительное количество ниже- и вышекипящих фракций. Учитывая, что загрязнение основного продукта реакции может происходить за счет вторичных продуктов, образующихся благодаря обмену радикалов между эфирными и спиртовыми группами, мы провели опыты с эфирами кислот, в которых радикалы, входящие в эфирные группы, и радикал спирта, применяемого для изготовления алкоголята, были одинаковы. В этом случае действительно были получены продукты присоединения с резкой температурой кипения; содержание в них фосфора точно отвечало теоретически вычисленному:

$$C_2H_5-P(OC_4H_9)(OH) + CH_2=CR-COOC_4H_9 \xrightarrow{C_4H_9ONa} C_2H_5-P(OC_4H_9)(=O)-CH_2-CHR-COOC_4H_9,$$

где R = H или CH_3.

Константы и выходы продуктов присоединения моноэфиров фенил- и этилфосфинистых кислот к эфирам акриловой и метакриловой кислот представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$(C_6H_5)(C_2H_5O)P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3$	141—143	0,5	1,5064	1,1390	72
2	$(C_6H_5)(C_2H_5O)P(=O)-CH_2-CH_2-COOCH_3$	159—160	2	1,5081	1,1619	76
3	$(C_6H_5)(C_2H_5O)P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	159—160	1	1,4992	1,1140	82
4	$(C_6H_5)(C_2H_5O)P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_3H_7$	149	0,6	1,4962	1,0988	74
5	(C_6H_5)(изо-C_4H_9O)$P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3$	156	1	1,4965	1,0962	45
6	$(C_6H_5)(C_6H_{13}O)P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3$	176—177	1	1,4908	1,0589	40
7	$(C_2H_5)(C_4H_9O)P(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOC_4H_9$	137—138	1	1,4490	1,0025	75
8	$(C_2H_5)(C_4H_9O)P(=O)CH_2CH_2COOC_4H_9$	141	1	1,4490	1,0146	74

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение эфиров фенилфосфинистой кислоты

Метиловый эфир фенилфосфинистой кислоты. Реакция проводилась в арбузовской колбочке. К 15 г абсолютного метилового спирта прикапывалось 14,6 г фосфенилхлорида. Хлористый водород отсасывался в течение 3—4 час., после чего реакционная смесь разгонялась в вакууме. Получено 8,4 г метилового эфира фенилфосфинистой кислоты.

Найдено %: P 19,89; 20,23
$C_7H_9O_2P$. Вычислено %: P 19,87

Этиловый эфир фенилфосфинистой кислоты. Реакция проводилась аналогично предыдущей. Бралось 25 г фосфенилхлорида и 20 г абсолютного этилового спирта. Получено 20 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты.

Найдено %: P 18,11; 17,92
$C_8H_{11}O_2P$. Вычислено %: P 18,23

Изопропиловый эфир фенилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 11,3 г фосфенилхлорида и 11,3 г абсолютного изопропилового спирта. Получено 9,3 г изопропилового эфира фенилфосфинистой кислоты.

Найдено %: P 16,86; 16,67
$C_9H_{13}O_2P$. Вычислено %: P 16,85

Изобутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 14,8 г фосфенилхлорида и 18,5 г абсолютного изобутилового спирта. Получено 14,4 г изобутилового эфира фенилфосфинистой кислоты.

Найдено %: P 15,79
$C_{10}H_{15}O_2P$. Вычислено %: P 15,66

Гексиловый эфир фенилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 10,7 г фосфенилхлорида и 18,3 г сухого н. гексилового спирта. Получено 8 г н. гексилового эфира фенилфосфинистой кислоты.

Найдено %: P 13,72
$C_{12}H_{19}O_2P$. Вычислено %: P 13,48

Гептиловый эфир фенилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 10 г фосфенилхлорида и 19 г н. гептилового спирта Получено 10,7 г н. гептилового эфира фенилфосфинистой кислоты.

Найдено %: P 12,82; 12,18
$C_{13}H_{21}O_2P$. Вычислено %: P 12,92

Октиловый эфир фенилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 8,8 г фосфенилхлорида и 19,2 г н. октилового спирта. Получено 9,6 г н. октилового эфира фенилфосфинистой кислоты.

Найдено %: P 12,32
$C_{14}H_{23}O_2P$. Вычислено %: P 12,20

Нониловый эфир фенилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 10 г фосфенилхлорида и 24 г н. нонилового спирта. Получено 8,5 г н. нонилового эфира фенилфосфинистой кислоты.

Найдено %: P 11,33
$C_{15}H_{25}O_2P$. Вычислено %: P 11,57

Присоединение этилового эфира фенилфосфинистой кислоты к метилметакрилату

Реакция проводилась в арбузовской колбе. К смеси 7 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 4,1 г метилметакрилата прикапывался насыщенный раствор этилата натрия (4—5 капель). Реакция прошла с сильным разогреванием. Реакционная смесь была разогнана в вакууме. Получено 8 г этилового эфира β-(карбоксиметил)пропилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 141—143° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,5064; d_4^{20} 1,1390.

Найдено %: Р 11,78
$C_{13}H_{19}O_4P$. Вычислено %: Р 11,48

Присоединение этилового эфира фенилфосфинистой кислоты к метилакрилату

Реакция проводилась аналогично предыдущей. Взято 5 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 2,5 г метилакрилата. Получено 5,7 г этилового эфира β-(карбоксиметил)этилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 159—160° при 2 мм; n_D^{20} 1,5081; d_4^{20} 1,1619.

Найдено %: Р 12,46; 12,36
$C_{12}H_{17}O_4P$. Вычислено %: Р 12,11

Присоединение этилового эфира фенилфосфинистой кислоты к этилметакрилату

Взято 3 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 2 г этилметакрилата. Получено 4,1 г этилового эфира β-(карбоксиэтил)пропилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 159—160 при 1 мм; n_D^{20} 1,4992; d_4^{20} 1,1140.

Найдено %: Р 11,12; 11,07
$C_{14}H_{21}O_4P$. Вычислено %: Р 10,92

Присоединение этилового эфира фенилфосфинистой кислоты к пропилметакрилату

Взято 3 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 2,3 г пропилметакрилата. Получено 4 г этилового эфира β-(карбоксипропил)пропилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 149° при 1 мм; n_D^{20} 1,4962; d_4^{20} 1,0988.

Найдено %; Р 10,35; 10,67
$C_{15}H_{23}O_4P$. Вычислено %: Р 10,40

Присоединение изобутилового эфира фенилфосфинистой кислоты к метилметакрилату

Взято 6,1 г изобутилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 3 г метилметакрилата. Получено 4 г изобутилового эфира β-(карбоксиметил)-пропилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 156° при 1 мм; n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 1,0962.

Найдено %: Р 10,50; 10,47
$C_{15}H_{23}O_4P$. Вычислено %: Р 10,40

Присоединение гексилового эфира фенилфосфинистой кислоты к метилметакрилату

Взято 4 г гексилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 1,8 г метилметакрилата. Получено 2,3 г гексилового эфира β-(карбоксиметил)про-

пилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 176—177° при 1 мм; n_D^{20} 1,4908; d_4^{20} 1,0589.

Найдено %: P 9,25; 9,28
$C_{17}H_{27}O_4P$. Вычислено %: P 9,20

Присоединение бутилового эфира этилфосфинистой кислоты к бутилметакрилату

Взято 4 г бутилового эфира этилфосфинистой кислоты и 3,8 г бутилметакрилата. Получено 5,9 г бутилового эфира β-(карбоксибутил)пропилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 137—138° при 1 мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 1,0025.

Найдено %: P 10,89
$C_{14}H_{29}O_4P$. Вычислено %: P 10,62

Присоединение бутилового эфира этилфосфинистой кислоты к бутилакрилату

Взято 4 г бутилового эфира этилфосфинистой кислоты и 3,4 г бутилакрилата. Получено 5,5 г бутилового эфира β-(карбоксибутил)этилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 141° при 1 мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 1,0146.

Найдено %: P 11,12; 11,12
$C_{13}H_{27}O_4P$. Вычислено %: P 11,15

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы метиловый, этиловый, изопропиловый, изобутиловый, н. гексиловый, н. гептиловый, н. октиловый и н. нониловый эфиры фенилфосфинистой кислоты.
2. Показано, что эфиры фенилфосфинистой и алкилфосфинистых кислот в присутствии алкоголятов щелочных металлов, очень легко присоединяются к эфирам метакриловой и акриловой кислот.
3. Синтезированы различные эфиры β-(карбоксиалкил)-этил-, β-(карбоксиалкил)-пропил, фенилфосфиновых и этилфосфиновых кислот.

Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 22, 467 (1952).
2. G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 72, 4292 (1950).
3. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 956 (1952).
4. А. Н. Пудовик, ДАН 73, 499 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

ГИЛЬМ КАМАЙ и Н. А. ЧАДАЕВА

О ПОЛУЧЕНИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ХЛОРАНГИДРИДОВ И СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ α-АЛКОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМЫШЬЯКОВИСТОЙ И ТРИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЬМЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТ

Хлорангидриды мышьяковистой кислоты по сравнению с хлорангидридами фосфористой кислоты почти не изучены. Причиной тому, вероятно, является трудность их получения и непрочность. В 1920 г. впервые этоксидихлорарсин и диэтоксихлорарсин были получены Мак-Кензи и Вудом [1] действием треххлористого мышьяка на этилат натрия. В 1951 г. Камай и Хисамова [2] описали получение и свойства первого циклического хлорангидрида и некоторых смешанных эфиров этиленгликольмышьяковистой кислоты.

Целью настоящего исследования являлось получение других циклических хлорангидридов и смешанных эфиров α-алкоксипропиленгликольмышьяковистой и триметиленгликольмышьяковистой кислот. В результате проведенных опытов нами были синтезированы следующие хлорангидриды:

$$\begin{array}{l} CH_2-O\diagdown \\ |\qquad\qquad As-Cl \\ CH\;-O\diagup \\ | \\ CH_2-OR \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} CH_2-O \\ CH_2\qquad\qquad AsCl, \\ CH_2-O \end{array}$$

где $R = CH_3-$; C_2H_5-; изо-C_3H_7-; н.-C_4H_9-.

При синтезе некоторых циклических хлорангидридов в среде абсолютного эфира и в присутствии пиридина из высококипящих фракций нами были выделены следующие циклические эфиры:

$$\begin{array}{l} CH_2-O\diagdown \\ |\qquad\qquad As-OCH_2-\underset{|}{CH}-O-As\diagup^{O-CH_2}_{\diagdown O-CH} \\ CH\;-O\diagup \qquad\qquad\quad CH_2OCH_3 \qquad\qquad | \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2OCH_3 \\ CH_2-OCH_3 \end{array};$$

$$\begin{array}{c} CH_2-O \qquad\qquad\qquad\qquad O-CH_2 \\ CH_2 \qquad\quad As-O(CH_2)_3O-As \qquad\quad CH_2. \\ CH_2-O \qquad\qquad\qquad\qquad O-CH_2 \end{array}$$

При нагревании этих эфиров с треххлористым мышьяком в равномолекулярных количествах они нацело превращаются в соответствующие хлорангидриды. Далее, взаимодействием хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с безводными спиртами в среде эфира и пиридина нами были получены различные смешанные эфиры по схеме:

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH\ -O \\ | \\ CH_2-OCH_3 \end{array}\!\!>As-Cl + R'OH + C_5H_5N \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH\ -O \\ | \\ CH_2-OCH_3 \end{array}\!\!>As-OR' + C_5H_5N\cdot HCl.$$

Таким путем получены метиловый, этиловый, н.пропиловый, н.бутиловый, н. гексиловый, циклогексиловый и фениловый эфиры α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты. Эти эфиры представляют собой бесцветные маслянистые жидкости, легко смешиваются со многими органическими растворителями и по запаху некоторые слегка напоминают исходные спирты; с водой омыляются с выделением мышьяковистого ангидрида, 3-метоксипропандиола-1,2 и соответствующих спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

Опыт в среде абсолютного эфира. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружено 32 г 3-метоксипропандиола-1,2, 47,5 г свежеперегнанного пиридина и ~400 мл абсолютного этилового эфира. К охлажденной до —5° смеси при размешивании прибавлялся из капельной воронки треххлористый мышьяк в количестве 54,5 г. После того как было прибавлено около одной трети всего количества треххлористого мышьяка, начал выпадать кристаллический осадок. Как только прилито рассчитанное количество треххлористого мышьяка, охлаждение прекращалось и реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение часа и оставлялась на ночь. На другой день эфирный раствор отделялся от осадка декантацией и осадок промывался 3 раза абсолютным эфиром. После отгонки растворителя оставшаяся жидкость подвергалась перегонке в вакууме. В результате разгонки выделены следующие две фракции:

Фр. I, т. кип. 98—105° при 10 мм; 43 г
Фр. II, т. кип. 184—200° при 3 мм; 8 г

При вторичной перегонке из фракции I отобрана фракция с т. кип. 102—104° при 10 мм.

Найдено %: As 35,25; 35,14; Cl 16,75
$C_4H_8O_3AsCl$. Вычислено %: As 34,94; Cl 16,54

Полученный продукт является циклическим хлорангидридом α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты: d_0^0 1,7043; d_0^{20} 1,6771; n_D^{20} 1,5330; найдено MR_D 39,69; вычислено для $C_4H_8O_3$ AsCl MR_D 39,45.

Ангидрид представляет собой бесцветную жидкость, растворимую в эфире, бензоле, спирте, четыреххлористом углероде и других органических растворителях.

Фракция II тоже разгонялась вторично. Было выделено 1,7 г продукта с т. кип. 197—200° при 3 мм.

Найдено %: As 32,02; 32,52
$C_{12}H_{24}O_9As_2$. Вычислено %: As 32,12

Выделенное вещество является полным α-метоксипропиленгликолевым эфиром α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты;

d_0^{20} 1,5762; d_0^{20} 1,5545; n_D^{20} 1,5095; найдено MR_D 86,26; вычислено для $C_{12}H_{24}O_9As_2$ MR_D 86,63. Эфир представляет собой густую мало подвижную маслянистую жидкость, хорошо растворимую в органических растворителях.

Опыт без растворителя. В колбу загружено 55 г треххлористого мышьяка. К нагретому до кипения треххлористому мышьяку из капельной воронки прибавлялся 31 г α-метоксипропиленгликоля. По окончании прибавления всего количества α-метоксипропиленгликоля реакционная смесь нагревалась до полного прекращения выделения хлористого водорода. Затем реакционная масса переносилась в перегонную колбу и разгонялась в вакууме. Были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 68—100° при 11 мм; 18 г
Фр. II, т. кип. 100—105° при 11 мм; 45 г

Остаток 3 г

Фракция II анализировалась без вторичной перегонки.

Найдено %: As 34,16; 34,17; Cl 17,13
$C_4H_8O_3AsCl$. Вычислено %: As 34,94; Cl 16,54

По данным анализа полученное вещество является хлорангидридом α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты: d_0^0 1,7185; d_0^{20} 1,6880; n_D^{20} 1,5313; найдено MR_D 40,04; вычислено для $C_4H_8O_3AsCl$ MR_D 39,45.

Омыление хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

3 г хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты смешивалось с 50 мл воды. Смесь нагревалась в течение часа и оставлялась на ночь. Затем выделившийся белый осадок был отфильтрован, промыт несколько раз водой, сушился до постоянного веса и анализировался.

Найдено %: As 73,34; 73,35
As_2O_3. Вычислено %: As 75,73

Следовательно, белый осадок является загрязненным мышьяковистым ангидридом.

Получение хлорангидрида α-этоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

К 46,0 г кипящего треххлористого мышьяка прибавлялось из капельной воронки 30 г α-этоксипропиленгликоля. После 2 час. нагревания реакционная смесь разгонялась в вакууме:

Фр. I, т. кип. 57—102° при 13—10 мм; 5 г
Фр. II, т. кип. 102—113° при 10 мм; 51 г

Остаток 1,5 г

При повторной перегонке фракции II было отобрано 40 г продукта с т. кип. 105,5—107° при 9 мм.

Найдено %: As 32,99; 33,11; Cl 15,64; 15,59
$C_5H_{10}O_3AsCl$. Вычислено %: As 32,8; Cl 15,5

Хлорангидрид α-этоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты представляет собой бесцветную жидкость, растворимую во многих органических растворителях, и имеет константы: d_0^0 1,6132; d_0^{20} 1,5847; n_D^{20} 1,5160; найдено MR_D 43,55; вычислено для $C_5H_{10}O_3AsCl$ MR_D 43,89.

Получение хлорангидрида α-изопропоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

Из 41 г треххлористого мышьяка и 30 г α-изопропоксипропиленгликоля аналогично вышеописанному было получено 46 г вещества с т. кип. 110—117° при 10 мм. При повторной перегонке из этой фракции выделено 35,6 г продукта с т. кип. 114—116° при 9 мм.

Найдено %: As 30,76; 30,84; Cl 14,15; 14,24
$C_6H_{12}O_3AsCl$. Вычислено %: As 30,89; Cl 14,62

Хорангидрид α-изопропоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты по свойствам аналогичен вышеописанным хлорангидридам: d_0^0 1,5335; d_0^{20} 1,5060; n_D^{20} 1,5061: найдено MR_D 47,83; вычислено для $C_6H_{12}O_3$ AsCl MR_D 48,59.

Получение циклического хлорангидрида α-н.бутоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

Из 62 г треххлористого мышьяка и 50 г н.бутоксипропиленгликоля аналогично вышеописанным синтезам было получено 60 г продукта с т. кип. 129—130° при 9 мм; d_0^0 1,4619; d_0^{20} 1,4273; n_D^{20} 1,5019; найдено MR_D 53,05; вычислено для $C_7H_{14}O_3AsCl$ MR_D 53,11.

Найдено %: As 29,34; 29,22; Cl 13,89; 13,85
$C_7H_{14}O_3AsCl$. Вычислено %: As 29,13; Cl 13,82

Хлорангидрид представляет собой бесцветную без запаха жидкость; растворимую в органических растворителях. Водой он легко гидролизуется.

Получение хлорангидрида α-хлорпропиленгликольмышьяковистой кислоты

Из 37 г треххлористого мышьяка и 22 г α-хлопропиленгликоля аналогично получению вышеописанных хлорангидридов было получено вещество с т. кип. 103—105° при 11 мм в количестве 18 г.

Найдено %: As 33,95; 33,46; Cl 32,10
$C_3H_5O_2Cl_2As$. Вычислено %: As 34,21; Cl 32,37

Полученный циклический хлорангидрид α-хлорпропиленгликольмышьяковистой кислоты представляет собой густую без запаха жидкость; d_0^0 1,9446; d_0^{20} 1,9131; n_D^{20} 1,5664; найдено MR_D 37,38; вычислено для $C_3H_5O_2Cl_2As$ MR_D 38,2.

Получение хлорангидрида триметиленгликольмышьяковистой кислоты

К смеси 30 г триметиленгликоля, 62,4 г свежеперегнанного пиридина и 400 мл абсолютного этилового эфира при охлаждении до —5° и при размешивании прибавлялось 80 г треххлористого мышьяка. После того как весь треххлористый мышьяк прибавлен, реакционная масса нагревалась на водяной бане в течение часа и оставлялась на ночь. На другой день эфирный раствор отделялся от кристаллического осадка декантацией, осадок трижды промывался абсолютным эфиром. Растворитель отгонялся, а оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме. Были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 30— 65° при 10 мм; 10 г
Фр. II, т. кип. 65— 71° при 10 мм; 34 г
Фр. III, т. кип. 124—180° при 2 мм; 16,5 г

При вторичной разгонке фракции II отобран продукт с т. кип. 66—67° при 10 мм в количестве 21 г.

Найдено %: As 39,99; 40,29; Cl 19,04; 18,99
$C_3H_6O_2AsCl$. Вычислено %: As 40,57; Cl 19,22

Полученный продукт является хлорангидридом триметиленгликольмышьяковистой кислоты и имеет следующие константы: d_0^0 1,7938; d_0^{20} 1,7624; n_D^{20} 1,5418; найдено MR_D 32,95; вычислено для $C_3H_6O_2AsCl$ MR_D 33,19.

Фракция III тоже разгонялась вторично, причем было выделено 4,2 г продукта с т. кип. 164—167° при 3 мм.

Найдено %: As 40,10
$C_9H_{18}O_6As_2$. Вычислено %: As 40,21

Выделенный полный триметиленгликолевый эфир триметиленгликольмышьяковистой кислоты представляет собой очень густую прозрачную без запаха жидкость; d_0^0 1,8213; d_0^{20} 1,7954; n_D^{20} 1,5139.

Получение циклического метилового эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

В круглодонную колбу загружалось 50 мл метилового спирта и к нему при размешивании прибавлялось 3,45 г металлического натрия. Раствор алкоголята охлаждался до 0° и к нему из капельной воронки приливалось 32,2 г циклического хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты. Первые капли хлорангидрида вызывают помутнение раствора. По окончании прибавления рассчитанного количества хлорангидрида реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение часа и оставлялась на ночь. Затем хлористый натрий отфильтровывался через плотный стеклянный фильтр и дважды промывался сухим метиловым спиртом. После отгонки растворителя оставшаяся жидкость разгонялась в вакууме. Получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 39—90° при 13 мм
Фр. II, т. кип. 90—93° при 13 мм
Фр. III, т. кип. 200—218° при 3—4 мм

При вторичной перегонке фракции II было отобрано 6 г продукта с т. кип. 91—92° при 11 мм.

Найдено %: As 35,46; 35,08
$C_5H_{11}O_4As$. Вычислено %: As 35,66

Метиловый эфир α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты представляет собой легкоподвижную бесцветную жидкость, обладающую специфическим запахом. Хорошо растворим в эфире, спиртах, бензоле и других органических растворителях. Водой очень быстро гидролизуется. d_0^0 1,5311; d_0^{20} 1,5044; n_D^{20} 1,4798; найдено MR_D 39,77; вычислено для $C_5H_{11}O_4As$ MR_D 40,28.

Получение этилового эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

К смеси 4,6 г сухого этилового спирта, 7,9 г свежеперегнанного пиридина и 200 мл абсолютного этилового эфира при охлаждении до 0° приливалось 21,5 г хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты. К концу приливания хлорангидрида охлаждение убиралось.

После того как все рассчитанное количество хлорангидрида прилито, реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение часа. На другой день осадок солянокислого пиридина отделялся декантацией, несколько раз промывался небольшими порциями сухого этилового эфира. После отгонки растворителя оставшаяся жидкость разгонялась в вакууме. Было выделено 3 фракции:

Фр. I, т. кип. 58— 87° при 11 мм; 3 г
Фр. II, т. кип. 88—103° при 11 мм; 8,5 г
Фр. III, т. кип. 168—185° при 3 мм; 8,9 г

После повторной перегонки фракции II было выделено 3,9 г продукта с т. кип. 97—98° при 10 мм.

Найдено %: As 33,23; 33,66
$C_6H_{13}O_4As$. Вычислено %: As 33,43

Этиловый эфир α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты представляет собой легкоподвижную прозрачную жидкость; во влажном воздухе легко гидролизуется, образуя мышьяковистый ангидрид; d_0^0 1,4378; d_0^{20} 1,4172; n_D^{20} 1,4788; найдено MR_D 44,82; вычислено для $C_6H_{13}O_4As$ MR_D 44,79.

Получение н.пропилового эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

К охлажденной до 0° смеси из 9 г н.пропилового спирта, 11,4 г свежеперегнанного пиридина и 200 мл абсолютного этилового эфира прибавлялось при размешивании 33,0 г циклического хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты. После отделения солянокислого пиридина и отгонки растворителя оставшаяся жидкость разгонялась в вакууме:

Фр. I, т. кип. 100 —104° при 12 мм
Фр. II, т. кип. 104,5—106° при 12 мм; 22,5 г
Фр. III, т. кип. 116 —167° при 3 мм

Из фракции II после трехкратной разгонки выделено 10 г продукта с т. кип. 101—103° при 12 мм.

Найдено %: As 32,26; 32,56; Cl 1,83
$C_7H_{15}O_4As$. Вычислено %: As 31,46

Пропиловый эфир α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты является не совсем чистым препаратом; он загрязнен исходным хлорангидридом, так как температуры кипения хлорангидрида и полученного эфира очень близки; d_0^{20} 1,3781; n_D^{20} 1,4762; найдено MR_D 48,47; вычислено для $C_7H_{15}O_4As$ MR_D 49,12.

Получение н. бутилового эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой килоты

Из 9 г н.бутилового спирта, 10 г пиридина, 150 мл абсолютного этилового эфира и 30 г хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты аналогично вышеописанным синтезам получено 20 г продукта с т. кип. 122—124° при 12 мм.

Найдено %: As 29,8 ; 29,47
$C_8H_{17}O_4As$. Вычислено %: As 29,71

н.Бутиловый эфир α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты, подобно вышеописанным эфирам этой кислоты, является легкоподвижной бесцветной жидкостью, обладающей специфическим запахом бутилового спирта; d_0^0 1,3481; d_0^{20} 1,3248; n_D^{20} 1,4731; найдено MR_D 53,39; вычислено для $C_8H_{17}O_4As$ MR_D 54,14.

Получение н. гексилового эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

Из 11 г н.гексилового спирта, 7,9 г пиридина, 200 мл абсолютного эфира и 22 г хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты аналогично получению вышеописанных хлорангидридов было получено 17 г продукта с т. кип. 147—148° при 11 мм. Продукт анализировался без вторичной перегонки.

Найдено %: As 27,01; 26,99
$C_{10}H_{27}O_4As$. Вычислено %: As 26,73

н.Гексиловый эфир α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты является жидкостью, обладающей специфическим запахом, напоминающим запах гексилового спирта. Водой гидролизуется; d_0^0 1,2618; d_0^{20} 1,2411; n_D^{20} 1,4703; найдено MR_D 63,05; вычислено для $C_{10}H_{21}O_4As$ MR_D 63,38.

Получение циклогексилового эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

Из 7,7 г циклогексанола, 5,9 г пиридина, 200 мл абсолютного этилового эфира и 16,3 г хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты аналогично вышеописанным синтезам было получено после вторичной разгонки 8 г продукта с т. кип. 140—142° при 10 мм.

Найдено %: As 27,29; 27,3
$C_{10}H_{19}O_4As$. Вычислено %: As 26,99

Циклогексиловый эфир α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты представляет собой прозрачную маслянистую жидкость; d_0^0 1,3599; d_0^{20} 1,3376; n_D^{20} 1,4950; найдено MR_D 60,61; вычислено для $C_{10}H_{19}O_4As$ MR_D 61,17.

Получение фенилового эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты

Из 19 г свежеперегнанного фенола, растворенного в 400 мл абсолютного этилового эфира, 15,8 г пиридина и 43 г хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты, аналогично вышеописанным синтезам, было получено 12,2 г продукта с т. кип. 162—163° при 13 мм.

Найдено %: As 27,73; 27,58
$C_{10}H_{13}O_4As$. Вычислено %: As 27,52

Фениловый эфир α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты представляет собой прозрачную маслянистую жидкость, обладающую специфическим запахом фенола. Хорошо растворим в органических растворителях. Водой быстро гидролизуется; d_0^0 1,4787; d_0^{20} 1,4552; n_D^{20} 1,5520; найдено MR_D 59,52; вычислено для $C_{10}H_{13}O_4As$ MR_D 61,30.

Взаимодействие полного α-метоксипропиленгликолевого эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с треххлористым мышьяком

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 12,8 г полного α-метоксипропиленгликолевого эфира α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты; к нему при встряхивании приливалось из капельной воронки 5,1 г треххлористого мышьяка, причем наблюдалось разогревание. После прибавления всего рассчитанного количества треххлористого мышьяка реакционная смесь нагревалась на масляной бане при 180—185° в течение 30 мин. По охлаждении реакционная смесь разгонялась в вакууме.

Фр. I, т. кип. 102—104° при 12 мм
Фр. II, т. кип. 105° при 12 мм; 10,5 г

Фракция II анализировалась без вторичной перегонки:

Найдено %: As 34,37; 34,03; Cl 16,27
$C_4H_8O_3AsCl$. Вычислено %: As 34,94; Cl 16,54

Выделенное вещество является почти чистым хлорангидридом α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Изучены новые циклические хлорангидриды α-алкоксипропиленгликольмышьяковистой и триметиленгликольмышьяковистой кислот.
2. Установлено, что при получении хлорангидридов α-метоксипропиленгликольмышьяковистой и триметиленгликольмышьяковистой кислот в среде эфира и пиридина образуются также полные циклические эфиры.
3. Исследованы новые представители смешанных эфиров α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты.
4. Доказано, что синтезированные хлорангидриды и смешанные эфиры водой гидролизуются с образованием мышьяковистого ангидрида соответствующих гликолей и спиртов.

Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. McKenzie a. Wood, J. Chem. Soc. 117, 406 (1920).
2. Гильм Камай и З. Л. Хисамова, ДАН 76, 535 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Н. ПУДОВИК и М. Г. ИМАЕВ

РЕАКЦИИ ФОСФОНЭТИЛИРОВАНИЯ И ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА С ВИНИЛФОСФИНОВЫМИ ЭФИРАМИ

Эфиры α, β-непредельных фосфиновых кислот являются очень интересным, но в то же время еще очень мало изученным классом фосфорорганических соединений. В литературе, за исключением этилового эфира винилфосфиновой кислоты, имеются лишь краткие указания, изложенные главным образом в патентах [1], о получении отдельных представителей α, β-непредельных фосфиновых эфиров. Предлагаемые методы, однако, мало доступны в отношении исходных продуктов, дают малые выходы и не всегда хорошо воспроизводимы. Наиболее хорошо разработанным является метод синтеза простейшего представителя этого типа соединений этилового эфира винилфосфиновой кислоты, получающегося по Кабачнику [2] и Косолапову [3] из этилового эфира β-хлор- или β-бромэтилфосфиновой кислоты отщеплением молекулы галоидоводородной кислоты. Свойства винилфосфиновых эфиров до наших работ оставались почти совершенно не изученными. В ряде предыдущих работ одним из нас было показано [4], что винилфосфиновые эфиры являются весьма реакционной группой непредельных соединений, способными, в первую очередь, к различным реакциям присоединения, в которых они проявляют ярко выраженный электрофильный характер. В присутствии алкоголятов щелочных металлов к этиловому эфиру винилфосфиновой кислоты нами были присоединены: диалкифосфористые кислоты, аммиак и амины, малоновый, циануксусный, ацетоуксусный эфиры и их гомологи. В большинстве случаев с высокими выходами были получены β-замещенные производные этилового эфира этилфосфиновой кислоты. Эта реакция была нами названа реакцией фосфонэтилирования, так как она позволяет вводить фосфонэтильную группу в самые различные типы органических соединений, проявляющих нуклеофильный характер.

Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований; в дополнение к ним показана возможность присоединения к винилфосфиновым эфирам сероводорода и меркаптанов, а также возможность использования винилфосфиновых эфиров в качестве диенофилов в реакциях диенового синтеза. Кроме диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты, нами был использован также и дибутиловый эфир, синтезированный по видоизмененному методу Кабачника и Косолапова. В качестве побочных продуктов при проведении реакции между бромистым этиленом и трибутилфосфитом был получен дибутиловый эфир бутилфосфиновой кислоты и тетрабутиловый эфир этилендифосфиновой кислоты:

$$CH_2Br - CH_2Br + (\text{н.}C_4H_9O)_3P \rightarrow BrCH_2 - CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P} - (OC_4H_9\text{-н.})_2 +$$

$$+ (\text{н.}C_4H_9O)_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P} - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P} - (OC_4H_9\text{-н.})_2 +$$

$$+ \text{н.}C_4H_9 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P} - (OC_4H_9\text{-н.})_2 + C_4H_9Br.$$

$$Br - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_4H_9\text{-н.})_2 + KOH \rightarrow CH_2 = CH - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P} - (OC_4H_9\text{-н.})_2 + KBr + H_2O.$$

Попытка получения диметилового эфира винилфосфиновой кислоты не увенчалась успехом, так как при проведении реакции между бромистым этиленом и триметилфосфитом с целью получения диметилового эфира β-бромэтилфосфиновой кислоты, вследствие большой реакционноспособности триметилфосфита, происходила его быстрая изомеризация бромистым метилом. Единственным продуктом реакции был диметиловый эфир метилфосфиновой кислоты.

Присоединение сероводорода и этилмеркаптана к диэтиловому и дибутиловому эфирам винилфосфиновой кислоты проводилось в растворе абсолютного спирта в присутствии этилата натрия. Реакции идут легко уже при комнатной температуре; быстрее и с лучшими выходами они протекают при нагревании

$$R-SH + C_2H_5ONa \rightleftarrows RSNa + C_2H_5OH,$$

$$R\bar{S}\overset{+}{Na} + \overset{+}{C}H_2=CH-P\overset{O^-}{\underset{(OR')_2}{<}} \longrightarrow \underset{SR}{\underset{|}{CH_2}}-CHNa-P\overset{O}{\underset{(OR')_2}{<}}$$

$$\text{или}\ \underset{SR}{\underset{|}{CH_2}}-CH=P\overset{ONa}{\underset{(OR')_2}{<}} \xrightarrow{RSH} RS-CH_2-CH_2-P\overset{O}{\underset{(OR')_2}{<}} + RSNa\ \text{и т. д.}$$

где $R = H$ или C_2H_5 и $R' = C_2H_5$ и н.C_4H_9.

Константы и выходы полученных продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-CH_2-CH_2-SH$	95—96	3	1,4210	1,0392	75,0
2	$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-CH_2-CH_2-SC_2H_5$	96	3	1,4265	1,0406	63,8
3	(н. $C_4H_9O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-CH_2CH_2SC_2H_5$	165—167	7	1,4580	1,0109	78,0

Продукты присоединения — β-(диэтилфосфон)этилмеркаптан и β-(диэтилфосфон)- и β-(дибутилфосфон)диэтиловые тиоэфиры — представляют собой жидкости с неприятным запахом, характерным для тиоэфиров жирного ряда, но более слабым, не растворимые в воде, хорошо растворимые в спирте.

Далее мы перешли к изучению реакций диенового синтеза с участием винилфосфиновых эфиров в качестве диенофиловой компоненты. До настоящего времени реакции диенового синтеза подобного типа оставались еще совершенно не изученными. Осуществление диенового синтеза с винилфосфиновыми эфирами представляет также большой интерес и для химии фосфорорганических соединений, так как открывает возможности для

синтеза фосфиновых эфиров с циклогексениловым радикалом. В качестве диенов в настоящей работе были использованы пиперилен и гексадиен. Уже первые ориентировочные опыты показали, что винилфосфиновые эфиры являются значительно менее реакционноспособными диенофилами по сравнению, например с α, β-непредельными альдегидами, кетонами, нитрилами и эфирами кислот. Для получения удовлетворительных выходов с пипериленом потребовалось вести реакцию в течение 25—30 час. при температуре 170—180°, а для гексадиена при 270—280°. Что касается строения полученных продуктов, то таковое не вызывает каких-либо сомнений в случае диенового синтеза с гексадиеном, так как вследствие симметричности последнего можно ожидать образования только одного аддукта — диэтилового или дибутилового эфиров 2,5-диметил-Δ^3-цикло-

$$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3 + CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{P}}-(OR)_2 \rightarrow \text{2,5-}(CH_3)_2\text{-}\Delta^3\text{-}C_6H_7-\overset{O}{\overset{\|}{P}}-(OR)_2$$

гексенилфосфиновой кислоты. С пипериленом теоретически возможно образование двух изомерных аддуктов диенового синтеза: эфиров 2-метил-Δ^3-циклигексенил- и 3-метил-Δ^4-циклогексенилфосфиновой кислоты. В последнее время исследованиями Б. А. Арбузова и Катаева [5] и А. А. Петрова с сотрудниками [6] было показано, что порядок присоединения диенофилов к несимметричным диенам хорошо согласуется с представлениями электронной теории. Как в исследованиях указанных авторов, так и в нашем случае в результате диенового синтеза с пипериленом образуется только один аддукт, образование которого может быть представлено следующей схемой:

$$\overset{+}{CH}(CH_3)=CH-CH=\bar{C}H_2 + \bar{C}H(=\overset{+}{C}H_2)-P(=O)(OR)_2 \longrightarrow \text{2-}CH_3\text{-}\Delta^3\text{-}C_6H_8-P(=O)(OR)_2$$

Константы и выходы продуктов диенового синтеза представлены в табл. 2.

Полученные аддукты представляют собой жидкости со слабым не неприятным запахом, плохо растворимые в воде, но хорошо в спирте и эфире.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие трибутилфосфита на бромистый этилен

Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной капельной воронкой и видмеровским дефлегматором, соединенным с холодильником для конденсации бромистого бутила. При достижении в бане температуры 170° к 30 г трибутилфосфита, находящегося в колбе, медленно прикапывался бромистый этилен. Температура бани в процессе реакции поддер-

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$2\text{-}CH_3C_6H_4\text{—}P(O)(OC_2H_5)_2$	118—119	3	1,4488	1,0166	63,5
2	$2\text{-}CH_3C_6H_4\text{—}P(O)(OC_4H_9\text{-н.})_2$	155—156	3	1,4801	1,0379	65,2
3	$2,5\text{-}(CH_3)_2C_6H_3\text{—}P(O)(OC_2H_5)_2$	125—127	7	1,4505	0,9992	44,0
4	$2,5\text{-}(CH_3)_2C_6H_3\text{—}P(O)(OC_4H_9\text{-н.})_2$	156—157	2	1,4710	1,0042	36,4

живалась при 170—190°. Всего было прикапано 150 г бромистого этилена. Значительная часть бромистого этилена отгонялась в процессе реакции вместе с бромистым бутилом, так как температуры их кипения довольно близки. Выделение бромистого бутила закончилось через 3,5 час. После отгонки из реакционной смеси бромистого этилена остаток перегонялся в вакууме. В результате нескольких разгонок было выделено около 2 г н.дибутилового эфира н.бутилфосфиновой кислоты и 19,8 г н.дибутилового эфира β-бромэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 146—147° при 5 мм; n_D^{20} 1,4485; d_4^{20} 1,1400. Однако анализ на фосфор и вычисление молекулярной рефракции показали, что полученный продукт не является совершенно чистым и содержит, повидимому, небольшое количество н.дибутилового эфира н.бутилфосфиновой кислоты (вычислено %: Р 10,3; найдено %: Р 10,9), кипящей при температуре, близкой к основному продукту.

Из остатка было выделено 2,5 г тетра-н.бутилового эфира этан-1,2-дифосфиновой кислоты с т. кип. 207—210° при 7 мм; n_D^{20} 1,4402; d_4^{20} 1,0240; вычислено MR_D 107,0; найдено MR_D 106,6.

Найдено %: Р 15,3
$C_{18}H_{40}O_6P_2$. Вычислено %: Р 15,0

Была сделана попытка проведения реакции при обратном порядке прибавления реагентов, т. е. трибутилфосфита к бромистому этилену. Однако реакция в этом случае не шла, так как температура реакционной смеси не достигала нужной величины (170—190°).

Действие спиртовой щелочи на н. дибутиловый эфир β-бромэтилфосфиновой кислоты

К 15 г н.дибутилового эфира β-бромэтилфосфиновой кислоты, растворенного в 100 мл абсолютного этилового спирта, медленно прикапывался спиртовый раствор 2,5 г калийной щелочи. Реакция проводилась при сильном перемешивании и охлаждении реакционной колбы льдом. По мере прикапывания раствора щелочи происходило выпадение осадка бромистого калия. После окончания реакции и отделения осадка из фильтрата был отогнан спирт. В результате перегонки остатка в вакууме получено 7 г н.дибутилового эфира винилфосфиновой кислоты с т. кип. 115—116° при 5 мм; n_D^{20} 1,4372; d_4^{20} 0,9810; вычислено MR_D 58,78; найдено MR_D 58,77. Выход эфира 75% от теории.

Найдено %: P 14,4
$C_{10}H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 14,1

Действие триметилфосфита на бромистый этилен

40,5 г триметилфосфита и 100 г бромистого этилена нагревались в реакционной колбе, снабженной колонкой для отгонки образующегося в процессе реакции бромистого метила. При достижении температуры в бане 150° началось интенсивное выделение бромистого метила, который собирался в охлажденный охладительной смесью приемник. Всего собрано 10 г бромистого метила. В результате разгонки реакционной смеси было выделено 50 г бромистого этилена, 15 г триметилфосфита и 25 г диметилового эфира метилфосфиновой кислоты с т. кип. 66—68° при 8 мм; n_D^{20} 1,4135; d_4^{20} 1,1684.

По литературным данным [6] он имеет константы: т. кип. 181° при 760 мм; n_D^{20} 1,4146; d_4^{20} 1,1684. В остатке осталась смола, разлагающаяся при попытке ее разгонки в вакууме.

Присоединение сероводорода к диэтиловому эфиру винилфосфиновой кислоты

В раствор 6 г диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты в 42 г абсолютного этилового спирта, содержащего 0,3 г этилата натрия, пропускался при комнатной температуре сероводород до полного насыщения реакционной смеси. После суточного стояния при комнатной температуре спирт был отогнан; остаток перегнан в вакууме. Было получено 3 г исходного винилфосфинового эфира и 2,5 г β-(диэтилфосфон)этилмеркаптана с т. кип. 95—96° при 3 мм; n_D^{20} 1,4210; d_4^{20} 1,0392; вычислено MR_D 48,46; найдено MR_D 48,25.

Найдено %: P 15,30
$C_6H_{15}O_3SP$. Вычислено %: P 15,62

Во втором опыте реакция проводилась в запаянной трубке при нагревании на водяной бане в течение 15 час. Выход увеличился до 75%.

Присоединение этилмеркаптана к диэтиловому эфиру винилфосфиновой кислоты

5 г диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты, 4 г этилмеркаптана в присутствии этилата натрия (0,3 г) нагревались в запаянной трубке на водяной бане в течение 18 час. После вскрытия трубки, отгонки избытка этилмеркаптана и разгонки остатка было получено 3,5 г (β-диэтилфосфон)-диэтилсульфида с т. кип. 95—96° при 4 мм: n_D^{20} 1,4265; d_4^{20} 1,0406; вычислено MR_D 55,51; найдено MR_D 55,73.

Найдено %: P 13,72
$C_8H_{19}O_3PS$. Вычислено %: P 13,70

Присоединение этилмеркаптана к н. дибутиловому эфиру винилфосфиновой кислоты

Реакция проводилась с 5 г н.дибутилового эфира винилфосфиновой кислоты, 4,5 г этилмеркаптана в присутствии бутилата натрия, при нагревании в запаянной трубке на водяной бане. В результате разгонки реакционной смеси было получено 3,1 г β- (н.дибутилфосфон)диэтилсульфида с т. кип. 165—167° при 7 мм; n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,0109; вычислено MR_D 75,98; найдено MR_D 76,12.

Найдено %: P 11,4
$C_{12}H_{27}O_3PS$. Вычислено %: P 11,0

Реакции диенового синтеза пиперилена и гексадиена с эфирами винилфосфиновой кислоты

1. Реакция между пипериленом и диэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты. 7 г диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты, 10 г пиперилена в присутствии 0,1 г гидрохинона нагревались в запаянной трубке при 170—180° в течение 25 час. Избыток пиперилена удалялся отгонкой, остаток перегонялся в вакууме. Было выделено ~ 3 г димера пиперилена, 2,5 г не вошедшего в реакцию винилфосфинового эфира и 3,5 г диэтилового эфира 2-метил-Δ^3-циклогексенилфосфиновой кислоты, имевшего после двухкратной разгонки т. кип. 118—119° при 3 мм; n_D^{20} 1,4488; d_4^{20} 1,0166; вычислено MR_D 61,2; найдено MR_D 61,1. В остатке смола.

Найдено %: P 13,40
$C_{11}H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 13,36

2. Реакция между пипериленом и н.дибутиловым эфиром винилфосфиновой кислоты. 3,7 г н. дибутилового эфира винилфосфиновой кислоты, 14 г пиперилена и 0,1 г гидрохинона нагревались в запаянной трубке при 190—200° в течение 25 час. После отгонки пиперилена и димера пиперилена при двухкратной перегонке остатка в высоком вакууме было выделено 2,6 г н.дибутилового эфира 2-метил-Δ^3-циклогексенилфосфиновой кислоты с т. кип. 155—156° при 3 мм; n_D^{20} 1,4801; d_4^{20} 1,0379; вычислено MR_D 79,7; найдено MR_D 78,8. В остатке смола.

Найдено %: P 11,0
$C_{15}H_{29}O_3P$. Вычислено %: P 10,8

3. Реакция между гексадиеном и диэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты. 3 г диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты, 10 г гексадиена-2,4 в присутствии 0,1 г гидрохинона нагревались в запаянной трубке при 250—270° в течение 25 час. В результате разгонки реакционной

смеси было выделено 2 г диэтилового эфира 2,5-диметил-Δ^3-циклогексенилфосфиновой кислоты с т. кип. 125—127° при 7 мм; n_D^{20} 1,4505; d_4^{20} 0,9992; вычислено MR_D 65,82; найдено MR_D 66,23.

Найдено %: P 12,7
$C_{12}H_{23}O_3P$. Вычислено %: P 12,6

4. **Реакция между гексадиеном и н.дибутиловым эфиром винилфосфиновой кислоты.** Опыт проводился с 4 г н.дибутилового эфира винилфосфиновой кислоты, 10 г гексадиена при 270—290° в течение 25 час. В результате разгонки реакционной смеси был выделен не вошедший в реакцию гексадиен, димер гексадиена, исходный винилфосфиновый эфир (~0,5 г) и 2 г н.дибутилового эфира 2,5-диметил-Δ^3-циклогексенилфосфиновой кислоты с т. кип. 154—156° при 3 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,0042; вычислено MR_D 84,29; найдено MR_D 84,06.

Найдено %: P 10,5
$C_{16}H_{31}O_3P$. Вычислено %: P 10,3

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован н.дибутиловый эфир винилфосфиновой кислоты.
2. Показано, что винилфосфиновые эфиры присоединяют по двойной связи сероводород и меркаптаны с образованием соответственно β-(диалкилфосфон)этилмеркаптанов и β-(диалкилфосфон)диэтилсульфидов.
3. Показано, что эфиры винилфосфиновой кислоты могут быть использованы в качестве диенофилов в реакциях диенового синтеза. Разработан метод получения эфиров гомологов и производных циклогексенилфосфиновой кислоты.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Hamilton, U. S. Patent 2365466 и 2382309; G. Kosolapoff, U. S. patent 2389576 (C. A. 40, 1536, 1946); Toy, U. S. patent 2425766; E. Bergman u. A. Bondi, Ber. 64, 1455 (1931); 66, 286 (1933); A. Ford-Moore a. Williams, J. Chem. Soc. 1947, 1465.
2. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 223 (1947).
3. G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 70, 1971 (1948).
4. А. Н. Пудовик, ДАН 80, 65 (1951).
5. Б. А. Арбузов и Е. Г. Катаев, ЖОХ 20, 68 (1950).
6. А. А. Петров с сотр., ЖОХ 17, 538, 1295, 1543 (1947); 18, 424, 1781, 2228 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

ГИЛЬМ КАМАЙ

О ДЕХЛОРИРОВАНИИ ГЕКСАХЛОРЭТАНА АЛКИЛЬНЫМИ ЭФИРАМИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

В ряде ранее опубликованных работ [1] было показано, что четыреххлористый углерод сравнительно легко вступает в реакцию со многими алкильными эфирами фосфористой, алкилфосфинистой, диалкилфосфинистой, арилфосфинистой, диарилфосфинистой, пирофосфористой и субфосфорной кислот. Алкильные эфиры фосфористой кислоты реагируют в основном по следующей схеме:

$$(RO)_3P + CCl_3\cdot Cl \longrightarrow (RO)_2(RO)P(CCl_3)(Cl) \longrightarrow CCl_3\cdot \underset{\displaystyle O}{\overset{}{P}}(OR)_2 + RCl$$

Однако исключение составляет первый представитель этих эфиров, а именно — метиловый эфир фосфористой кислоты, который реагирует с четыреххлористым углеродом более сложно.

В результате взаимодействия эквимолекулярного количества метилового эфира фосфористой кислоты и четыреххлористого углерода по указанной выше схеме образуются следующие вещества: хлористый метил и метиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты; выделившийся последний эфир, вероятно, вступает в реакцию с другой молекулой четыреххлористого углерода с образованием гексахлорэтана и хлорангидрида диметилфосфорной кислоты по схеме 1 или же между одной молекулой триметилфосфита и двумя молекулами четыреххлористого углерода происходит реакция межмолекулярного дехлорирования по схеме 2:

$$1.\quad (CH_3O)_2P(O)CCl_3 + CCl_3\cdot Cl \rightarrow (CH_3O)_2P(O)Cl + CCl_3-CCl_3$$

$$2.\quad (CH_3O)_3P + 2\,CCl_3\cdot Cl \rightarrow (CH_3O)_3PCl_2 + CCl_3-CCl_3$$

$$(CH_3O)_3PCl_2 \downarrow (CH_3O)_2P(O)\cdot Cl + CH_3Cl$$

Интересно отметить, что триметилфосфит является здесь таким же дехлорирующим средством, как амальгама алюминия при получении гексахлорэтана из четыреххлористого углерода.

Если действительно здесь имело место, как во втором случае, под действием триметилфосфита обычное межмолекулярное дехлорирование, то несомненно представляло интерес изучение реакции взаимодействия самого гексахлорэтана с аналогичными соединениями.

С этой целью были проведены опыты взаимодействия гексахлорэтана с метиловым, н.пропиловым, изопропиловым и н.бутиловым эфирами фосфористой кислоты. В результате этих опытов установлено, что гекса-

хлорэтан при нагревании весьма энергично реагирует с алкильными эфирами фосфористой кислоты с выделением соответствующих хлористых алкилов, перхлорэтилена и хлорангидридов диалкилфосфорных кислот по следующей вероятной схеме:

$$(RO)_3P + CCl_3-CCl_3 \rightarrow (RO)_3PCl_2 + CCl_2=CCl_2$$

$$(RO)_3PCl_2 \rightarrow (RO)_2P(=O)-Cl + RCl.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие гексахлорэтана на н. бутиловый эфир фосфористой кислоты

В перегонной колбе системы Арбузова смесь из 15 г н.бутилового эфира фосфористой кислоты и 14,2 г гексахлорэтана осторожно нагревалась. При температуре бани ~ 100—105° реакция стала идти весьма энергично с выделением вещества с т. кип. 78,5° и потому колбу с содержимым охлаждали снаружи. Далее медленным нагреванием из реакционной смеси была выделена фракция I с т. кип. 78—80° и d_0^0 0,9069 в количестве 5,3 г. По своим свойствам эта фракция оказалась относительно чистым хлористым н.бутилом. Оставшаяся в колбе жидкость была перегнана под вакуумом сперва с водоструйным насосом при 28—30 мм. Собрана фракция II, кипящая при 38—40° при вышеуказанном давлении в количестве 6,8 г. И, наконец, масляным насосом при 4 мм получены фракция III с т. кип. 81—102°, 4,3 г и фракция IV — с т. кип. 102—104°, 7 г.

При вторичной перегонке из фракции II получена жидкость с т. кип. 121° при нормальном давлении, n_D^{20} 1,4998 и d_0^0 1,6298, по константам — тетрахлорэтилен.

Из фракций III и IV дальнейшей перегонкой получено вещество с т. кип. 132—133° при 15 мм; d_0^0 1,1442 и n_D^{20} 1,4341.

Найдено %: P 13,48
$C_8H_{18}ClO_3P$. Вычислено %: P 13,76

По данным анализа выделенное вещество соответствует хлорангидриду ди-н.бутилфосфорной кислоты.

Действие гексахлорэтана на н. пропиловый эфир фосфористой кислоты

Смесь из 15 г н.пропилового эфира фосфористой кислоты и 17 г гексахлорэтана медленно нагревалась на масляной бане. При температуре бани ~ 100° началась реакция с выделением хлористого н.пропила. В результате разгонок были получены: фракция хлористого н.пропила с т. кип. 46—47° и d_0^0 0,911 в количестве 4,9 г и фракция перхлорэтилена с т. кип. 121 в количестве 9,1 г. Из высших фракций было выделено вещество с т. кип. 107—108° при 13 мм в количестве 6,8 г.

Найдено %: P 15,39
$C_6H_{14}ClO_3P$. Вычислено %: P 15,47

Таким образом, по данным анализа на фосфор полученное вещество является хлорангидридом ди-н.пропилфосфорной кислоты.

Действие гексахлорэтана на изопропиловый эфир фосфористой кислоты

При осторожном нагревании смеси 15 г изопропилового эфира фосфористой кислоты и 16,9 г гексахлорэтана были выделены фракции изопропилхлорида с т. кип. 35—36° и d_0^{20} 0,8677 и перхлорэтилена с т. кип. 121° в количестве 8,9 г. Из высших фракций выделить хлорангидрид диизопропилфосфорной кислоты в чистом виде не удалось.

Действие гексахлорэтана на метиловый эфир фосфористой кислоты

В колбе с обратным холодильником осторожно нагревалась смесь 12,4 г триметилфосфита и 23,7 г гексахлорэтана. При нагревании бани ~ 90° началась весьма энергичная реакция и потому нагревание пришлось временно прерывать и охлаждать снаружи. Под конец смесь еще нагревалась в продолжение около 2 час. Колба со смесью была взвешена до и после нагревания. Убыль в весе 6,9 г вместо теоретического 5 г хлористого метила. В результате разгонки выделена фракция тетрахлорэтилена ~ 10 г. Попытка выделения хлорангидрида диметилфосфорной кислоты в чистом виде не увенчалась успехом.

Выражаю большую признательность Л. А. Королевой за оказанную мне помощь при выполнении экспериментальной части настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Доказано, что при взаимодействии триалкилфосфитов с гексахлорэтаном образуются соответствующие хлористые алкилы, хлорангидриды диалкилфосфорных кислот и тетрахлорэтилен.

2. Установлено, что триалкилфосфиты могут применяться дехлорирующим агентом для многохлорированных парафинов.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова
Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильм Камай, ДАН 55, 228 (1947); ЖОХ 16, 1522 (1946); ДАН 66, 388 (1949); 70, 233 (1950); 79, 795 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Н. ПУДОВИК

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ И ТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 12. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ ДВУХОСНОВНЫМ КИСЛОТАМ И ИХ ЭФИРАМ

В ряде предыдущих работ [1] мной было показано, что диалкилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов щелочных металлов с большой легкостью присоединяются к эфирам α, β-непредельных одноосновных кислот с образованием соответствующих эфиров β-диалкилфосфонкарбоновых кислот. Так же легко и с хорошими выходами были получены продукты присоединения диалкилфосфористых кислот к этилиден- и бензальиденмалоновому и ацетоуксусным эфирам.

В развитие предложенного нами нового метода синтеза фосфиновых эфиров и указанных выше работ нам представилось интересным изучить присоединение диалкилфосфористых кислот к некоторым симметричным двухосновным непредельным кислотам и их эфирам. В качестве последних были выбраны малеиновая и фумаровая кислоты, их эфиры и этиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты. Реакции проводились по обычной методике, подробно описанной в предыдущих работах в присутствии алкоголятов щелочных металлов. В противоположность ряду ранее безуспешно проведенных опытов по присоединению диалкилфосфористых кислот к α, β-непредельным одноосновным кислотам оказалось, что присоединение их к малеиновой кислоте протекает очень легко, сопровождаясь сильным разогреванием реакционной смеси. Были получены диметилфосфон- и диэтилфосфонянтарные кислоты с удовлетворительными выходами.

$$\mathrm{HOOC-CH=CH-COOH + HOP(OR)_2 \xrightarrow{RONa} HOOC-CH_2-\underset{\substack{|\\ P(=O)(OR)_2}}{CH}-COOH}$$

Ангидрид малеиновой кислоты присоединяет диалкилфосфористые кислоты также весьма энергично, однако в процессе перегонки реакционной смеси в вакууме происходит разложение с образованием низкокипящих продуктов.

Присоединение диалкилфосфористых кислот к эфирам малеиновой кислоты протекает в присутствии алкоголятов щелочных металлов весьма энергично, сопровождаясь изменением окраски и сильным разогреванием реакционных смесей. Так же энергично протекает присоединение диалкилфосфористых кислот и к эфиру фумаровой кислоты. Константы и выходы продуктов присоединения диалкифосфористых кислот к малеиновой кислоте, метиловому эфиру малеиновой и этиловому эфиру фумаровой кислот представлены в таблице.

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$HOOC-CH_2-CH(COOH)-P(=O)(OCH_3)_2$	141	3	1,4428	1,2695	50,0
2	$HOOC-CH_2-CH(COOH)-P(=O)(OC_2H_5)_2$	137—138	1	1,4408	1,1782	70,8
3	$CH_3OOC-CH_2-CH(COOCH_3)-P(=O)(OCH_3)_2$	142	2	1,4435	1,2076	78,0
4	$CH_3OOC-CH_2-CH(COOCH_3)-P(=O)(OC_2H_5)_2$	184	13	1,4422	1,1863	81,9
5	$CH_3OOC-CH_2-CH(COOCH_3)-P(=O)(н.\ OC_4H_9)_2$	161—162	1	1,4425	1,0666	69,7
6	$C_2H_5OOC-CH_2-CH(COOC_2H_5)-P(=O)(OC_2H_5)_2$	161—162	2	1,4410	1,1333	82,3
7	$C_2H_5OOC-CH_2-CH(COOC_2H_5)-P(=O)(н.\ OC_4H_9)_2$	178—179	2	1,4417	1,0673	95,7

Присоединить диалкилфосфористые кислоты к этиловому эфиру хлорфумаровой кислоты в принятых условиях проведения опытов и в присутствии пиперидина не удалось.

В заключение было изучено присоединение диалкилфосфористых кислот к этиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты. В зависимости от соотношения реагентов и условий проведения опытов можно было ожидать присоединения одной или двух молекул диалкилфосфористых кислот по тройной связи ацетилендикарбонового эфира. Действительно, при наличии в реакционной смеси диэтилфосфористой кислоты в количестве двух молей на один моль эфира был получен только один продукт присоединения, по результатам анализа на фосфор отвечающий эмпири-

ческой формуле $C_{16}H_{32}O_{10}P_2$ и являющийся, следовательно, диэтиловым эфиром ди-(диэтилфосфон)янтарной кислоты. Течение реакции может быть схематично представлено следующим уравнением:

$$C_2H_5OOC-C\equiv C-COOC_2H_5+(C_2H_5O)_2POH\xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\rightarrow C_2H_5OOC-CH=C(-P(=O)(OC_2H_5)_2)-C(=O)OC_2H_5+(C_2H_5O)_2POH\xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\rightarrow C_2H_5OOC-CH(P(=O)(OC_2H_5)_2)-CH(P(=O)(OC_2H_5)_2)-COOC_2H_5$$

Наиболее вероятно, с учетом влияния пространственного фактора в процессе реакции, что обе диэтилфосфоновые группы присоединятся к различным углеродным атомам, однако точно их положение в продукте присоединения не установлено.

Во втором опыте с целью получения продукта присоединения одной молекулы диэтилфосфористой кислоты к ацетилендикарбоновому эфиру реакция проводилась в спиртовом растворе с вдвое меньшим количеством диэтилфосфористой кислоты, чем в первом опыте. Однако и в этом случае был выделен в чистом виде только этиловый эфир ди-(диэтилфосфон)янтарной кислоты. Из низкокипящей фракции (125—185° при 8 мм), несмотря на ряд разгонок, не удалось выделить чистого продукта; полученная в небольшом количестве фракция с т. кип. 160—163° при 3 мм по данным анализа на фосфор состояла, повидимому, в основном из искомого продукта, но была загрязнена какими-то посторонними примесями (расхождение между вычисленным и найденным содержанием фосфора достигает 1%).

При проведении реакции между диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты и диметилфосфористой кислотой был также в чистом виде получен только диэтиловый эфир ди-(диметилфосфон)янтарной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение диметилфосфористой кислоты к малеиновой кислоте

К смеси 4,2 г малеиновой кислоты и 8 г диметилфосфористой кислоты по каплям прибавлялся насыщенный раствор метилата натрия в абсолютном метиловом спирте. Прибавление каждой капли вызывало сильное разогревание реакционной смеси. Всего было прибавлено около 10 капель; дальнейшее прибавление метилата уже не вызывало разогревания. В результате разгонки реакционной смеси было получено 4,1 г диметилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 141° при 3 мм; n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 1,2695.

Найдено %: P 13,7; 13,9
$C_6H_{11}O_7P$. Вычислено %: P 13,7

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к малеиновой кислоте

В реакцию было взято 3 г малеиновой кислоты и 6 г диэтилфосфористой кислоты. К смеси был прибавлен этиловый спирт до полного раство-

рения малеиновой кислоты. Реакция проводилась в присутствии этилата натрия. После трехчасового нагревания на водяной бане из реакционной смеси был отогнан спирт; остаток разгонялся в вакууме. Было получено 4,6 г диэтилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 137—138° при 1 мм; n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 1,1782.

Найдено %: Р 12,1; 12,0
$C_8H_{15}O_7P$. Вычислено %: Р 12,2

Присоединение диалкилфосфористых кислот к малеиновому ангидриду

В арбузовскую колбу было помещено 8 г малеинового ангидрида и 12 г диметилфосфористой кислоты. Смесь нагревалась на водяной бане до расплавления и растворения малеинового ангидрида; затем к ней постепенно прикапывался раствор метилата натрия в метиловом спирте. Разогревание наблюдалось, но менее сильное, чем в случае присоединения к малеиновой кислоте. При разгонке температура паров поднялась до 105—110° при 7 мм, после чего началось бурное разложение. Окончилась неудачей также попытка присоединения к малеиновому ангидриду и диэтилфосфористой кислоты.

Присоединение диметилфосфористой кислоты к метиловому эфиру малеиновой кислоты

В реакцию было взято 7,2 г диметилового эфира малеиновой кислоты и 6 г диметилфосфористой кислоты. Уже прибавление первых капель раствора метилата натрия в метаноле вызвало чрезвычайно бурную реакцию, сопровождающуюся сильным разогреванием и вскипанием реакционной смеси (испарение метилового спирта). Температура реакционной смеси поднялась до 70°. Дальнейшее прибавление метилата проводилось при охлаждении реакционной смеси водопроводной водой. После прибавления необходимого для завершения реакции насыщенного раствора метилата натрия (всего около 20 капель) и нагревания реакционной смеси на водяной бане в течение часа она разгонялась в вакууме. После двух разгонок было выделено 9,9 г диметилового эфира диметилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 142° при 2 мм; n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 1,2076.

Найдено %: Р 11,9
$C_8H_{15}O_7P$. Вычислено %: Р 12,2

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к метиловому эфиру малеиновой кислоты

В реакцию было взято 14,7 метилового эфира малеиновой кислоты и 14 г диэтилфосфористой кислоты. В качестве катализатора для присоединения использовался этилат натрия в растворе этилового спирта. Методика проведения реакции была аналогична описанной в предыдущем опыте. В результате разгонки реакционной смеси было получено 23,6 г диметилового эфира диэтилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 184° при 13 мм; n_D^{20} 1,4422; d_4^{20} 1,1803.

Найдено %: Р 10,9; 10,8
$C_{10}H_{19}O_7P$. Вычислено %: Р 10,9

Присоединение дибутилфосфористой кислоты к метиловому эфиру малеиновой кислоты

Реакция проводилась с 15 г дибутилфосфористой кислоты и 10,7 г метилового эфира малеиновой кислоты в присутствии бутилата натрия.

В результате разгонки реакционной смеси было получено 17,9 г диметилового эфира дибутилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 161—162° при 1 мм; n_D^{20} 1,4425; d_4^{20} 1,0666.

Найдено %: Р 8,8; 8,9
$C_{14}H_{27}O_7P$. Вычислено %: Р 9,2

Омыление диметилового эфира диэтилфосфонянтарной кислоты

3,5 г эфира омылялось разбавленной (1 : 1) соляной кислотой в запаянной трубке при температуре 120—130° в течение 6 час. После удаления хлористого этила раствор подвергался медленному выпариванию на водяной бане при периодическом доливании его дестиллированной водой. После удаления из раствора всего хлористого водорода и окончательном, осторожном его выпаривании была получена фосфонянтарная кислота в виде слегка окрашенного в желтоватый цвет густого масла, не кристаллизующегося при длительном стоянии в эксикаторе как при комнатной температуре, так и на холоду.

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к этиловому эфиру фумаровой кислоты

В рекцию было взято 6,8 г фумарового эфира и 6,5 г диэтилфосфористой кислоты. При прикапывании этилата наблюдалось сильное разогревание реакционной смеси. В результате разгонки было выделено 10,2 г диэтилового эфира диэтилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 161—162° при 2 мм; n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 1,1333.

Найдено %: Р 10,3; 10,2
$C_{12}H_{23}O_7P$. Вычислено %: Р 10,0

Присоединение дибутилфосфористой кислоты к этиловому эфиру фумаровой кислоты

Реакция проводилась с 5,1 г фумарового эфира и 6 г дибутилфосфористой кислоты в присутствии бутилата натрия. Было получено 9,1 г диэтилового эфира дибутилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 178—179° при 2 мм; n_D^{20} 1,4417; d_4^{20} 1,0673.

Найдено %: Р 8,6
$C_{16}H_{31}O_7P$. Вычислено %: Р 8,5

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к диэтиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты

Опыт 1. В реакцию было взято 5,6 г этилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и 9,2 г диэтилфосфористой кислоты. При прибавлении первых капель этилата разогревания реакционной смеси не было; при дальнейшем его прибавлении жидкость окрасилась в фиолетовый цвет и началось сильное разогревание. Температура реакционной смеси быстро поднялась до +88°. После охлаждения, в результате разгонки реакционной смеси, было получено 6 г диэтилового эфира ди-(диэтилфосфон)янтарной кислоты с т. кип. 213—214° при 5 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,3753.

Найдено %: Р 14,1; 13,9
$C_{16}H_{32}O_{10}P_2$. Вычислено %: Р 13,9

Опыт 2. Реакционная смесь, состоящая из 7 г ацетилендикарбонового эфира, 5,8 г диэтилфосфористой кислоты, 20 мл этилового спирта, 1 мл раствора этилата нагревалась на водяной бане в течение 3 час. В результате разгонки реакционной смеси было выделено 2,7 г диэтилового

эфира ди-(диэтилфосфон)янтарной кислоты с т. кип. 210° при 4 мм, по константам идентичному с полученным в первом опыте, и 5,6 г фракции с т. кип. от 125 до 185° при 8 мм. При повторной разгонке ее она снова кипела в довольно широком температурном интервале. Последняя ее часть, кипевшая устойчиво при 160—163° при 3 мм, содержала фосфор в количестве 9,1% против 10,0% по теории, вычисленный для продукта присоединения одной молекулы диэтилфосфористой кислоты к ацетилендикарбоновому эфиру.

Присоединение диметилфосфористой кислоты к этиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты

Реакция проводилась с 14 г ацетилендикарбонового эфира и 9,5 г диметилфосфористой кислоты в присутствии метилата натрия. Реакция протекала очень энергично, температура реакционной смеси быстро поднялась до 105°, цвет реакционной смеси от розового постепенно изменился до темнокрасного. В результате разгонки реакционной смеси было получено 3,2 г диэтилового эфира ди-(диметилфосфон)янтарной кислоты с т. кип. 200—203° при 3 мм; n_D^{20} 1,4635; d_4^{20} 1,2715 и фракция с т. кип. от 70 до 200° при 6 мм в количестве 15,6 г. При повторных разгонках она также кипела в широком температурном интервале.

Найдено %: P 15,5
$C_{12}H_{24}O_{10}P_2$. Вычислено %: P 15,9

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диалкилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов щелочных металлов легко присоединяются к малеиновой кислоте и эфирам малеиновой и фумаровой кислот. С хорошими выходами выделены продукты присоединения — диалкилфосфонянтарные кислоты и их эфиры.

2. Показано, что диалкилфосфористые кислоты в тех же условиях присоединяются к этиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты. Выделены продукты присоединения двух молекул диалкилфосфористых кислот — эфиры ди-(диалкилфосфон)янтарных кислот.

Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
29. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, ЖОХ 21, 1837 (1951); ЖОХ 22, 467 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Н. ПУДОВИК и Г. А. ЗАМЕТАЕВА

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФОСФИНОВЫХ И ТИОФОСФИНОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 13. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИЭТИЛТИОФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ К КЕТОНАМ И АЛЬДЕГИДАМ

В ряде предыдущих работ одним из нас [1] было показано, что диалкилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов щелочных металлов с большой легкостью присоединяются к непредельным альдегидам и кетонам. Непредельные альдегиды присоединяют диалкилфосфористые кислоты по карбонильной группе с образованием эфиров непредельных α-оксифосфиновых кислот, а непредельные кетоны, наоборот, — по двойной связи с образованием эфиров кетофосфиновых кислот. Лишь после того как заканчивается избирательное присоединение первой молекулы, начинается присоединение по свободной связи или карбонильной группе образовавшихся непредельных α-оксифосфиновых или кетофосфиновых эфиров, второй молекулы диалкифосфористой кислоты (при наличии избытка ее в реакционной смеси), приводящее к получению соединений оксидифосфонового типа.

В связи с проведенными исследованиями представилось весьма интересным изучить присоединение к непредельным кетонам и альдегидам диалкилтиофосфористых кислот и сравнить их поведение в реакциях присоединения с соответствующими диалкилфосфористыми кислотами. Кроме того, это позволило бы осуществить разработку метода получения нового типа соединений — различных производных эфиров тиофосфиновой кислоты.

В первой серии опытов было изучено присоединение диэтилфосфористой кислоты к ряду непредельных кетонов: этилиденацетону, бензальацетону, фурфуральацетону и окиси мезитила. Реакции проводились в присутствии этилата натрия по методике, описанной в предыдущих работах. Присоединение протекало очень легко, сопровождаясь сильным разогреванием реакционных смесей. Как и в случае присоединения диалкилфосфористых кислот, было отмечено, что реакции начинаются лишь после введения в реакционную смесь определенного количества раствора этилата натрия; начавшись, они протекают чрезвычайно быстро и обычно до конца. Указанные особенности свидетельствуют о том, что эти реакции имеют определенные характерные черты реакций, протекающих по цепному механизму, на что нами обращалось внимание и ранее.

Наиболее энергично, как и в случае диалкилфосфористых кислот, протекали реакции присоединения диэтилтиофосфористой кислоты к этилиден- и бензальацетону. Выходы продуктов присоединения составляли 50–75%. Проведенное исследование свойств полученных продуктов присоединения показало, что они содержат свободную кетонную группу, так как образуют с фенилгидразином и семикарбазидом соответственно фенилгидразоны и семикарбазоны и, кроме того, являются насыщенными, что было установлено при помощи реакции бромирования. На основании этих данных был сделан вывод, что полученные продукты являются кетотиофос-

финовыми эфирами и что, следовательно, присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к α, β-непредельным кетонам идет в первую очередь по двойной связи, являющейся в них более активной по сравнению с кетонной группой. Течение реакций присоединения можно представить схемой:

$$(C_2H_5O)_2PSH + C_2H_5ONa \rightleftharpoons (C_2H_5O)_2P(=S)Na + C_2H_5OH$$

$$R-\overset{+}{C}R'=CH-C(=O^-)-CH_3 + (C_2H_5O)_2\overset{-}{P}(=S)\overset{+}{Na} \longrightarrow R-CR'[P(=S)(OC_2H_5)_2]-CH=C(ONa)CH_3$$

или

$$R-CR'[P(=S)(OC_2H_5)_2]-CHNa-CO-CH_3 \xrightarrow{(C_2H_5O)_2P(=S)H}$$

$$\longrightarrow R-CR'[P(=S)(OC_2H_5)_2]-CH_2-CO-CH_3 + (C_2H_5O)_2P(=S)Na \text{ и т. д.,}$$

где $R = CH_3$, C_6H_5, C_4H_3O; $R' = H$ или CH_3.

Однако и кетонная группа в образующихся продуктах является способной к присоединению диэтилтиофосфористой кислоты при наличии избытка последней в реакционной смеси. Эта способность была также подтверждена нами и в специально поставленных опытах с простейшими представителями насыщенных кетонов, в частности — с ацетоном. Последняя реакция протекала по уравнению

$$CH_3-CO-CH_3 + HS-P(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} (CH_3)_2C(OH)-P(=S)(OC_2H_5)_2$$

с образованием диэтилового эфира α-окси-α-метилэтилтиофосфиновой кислоты, т. е. аналогично присоединению диалкилфосфористых кислот к кетофосфиновым эфирам, отмеченном нами в предыдущих работах, и к простейшим насыщенным альдегидам и кетонам, описанным Абрамовым [2]. Константы и выходы полученных нами продуктов присоединения приведены в табл. 1.

Далее было изучено присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к непредельным и предельным альдегидам. В результате реакций присоединения, проведенных с акролеином, кротоновым альдегидом и фурилакролеином, были получены продукты присоединения с выходами ~50%; исследование их показало, что они не реагируют с веществами, легко вступающими в реакцию с карбонильной группой, в частности с фенилгидразином и семикарбазидом.

Реакцией с бромом в них установлено присутствие одной двойной связи. Полученные данные с определенностью говорят о том, что продукты присоединения диэтилтиофосфористой кислоты к непредельным альдегидам

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$CH_3COCH_2CH(CH_3)-P(=S)(OC_2H_5)_2$	142—144	12	1,4638	1,0549	50,1
2	$C_6H_5CH(P(=S)(OC_2H_5)_2)-CH_2-CO-CH_3$	177—178	7	1,5344	1,1462	46,5
3	$C_4H_9-CH(P(=S)(OC_2H_5)_2)-CH_2-CO-CH_3$	164—166	7	1,5025	1,1471	48,7
4	$CH_3CO-CH_2-CH(CH_3)_2$ с группой $P(=S)(OC_2H_5)_2$	128—130	7	1,4731	1,0590	74,1
5	$(CH_3)_2C(OH)-P(=S)(OC_2H_5)_2$	107—109	10	1,4684	1,0735	62,1

являются непредельными α-окситиофосфиновыми эфирами и что, следовательно, присоединение к ним идет не по двойной связи, как это имело место у непредельных кетонов, а по карбонильной группе. Ход реакции можно представить следующей схемой:

$$(C_2H_5O)_2PSH + C_2H_5ONa \longrightarrow (C_2H_5O)_2P(=S)Na + C_2H_5OH$$

$$CH_2=CH-\overset{+}{C}H=O^- + (C_2H_5O)_2\overset{-}{P}(=S)\overset{+}{Na} \longrightarrow CH_2=CH-CH(ONa)-P(=S)(OC_2H_5)_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{(C_2H_5O)_2PSH} CH_2=CH-CH(OH)-P(=S)(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5O)_2P(=S)Na \quad \text{и т.д.}$$

Проведенные параллельно опыты с уксусным и масляным альдегидами показали, что присоединение диэтилтиофосфористой кислоты происходит также очень легко и по карбонильной группе предельных альдегидов. Константы и выходы полученных продуктов присоединения — непредельных и предельных α-окситиофосфиновых эфиров—приведены в табл. 2.

Из проведенного исследования можно сделать вывод, что диэтилтиофосфористая кислота в реакциях присоединения к непредельным и предельным альдегидам и кетонам проявляет такую же специфическую реакционноспособность, как и диалкилфосфористые кислоты.

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
1	$CH_2{=}CH{-}CHOH{-}P(S)(OC_2H_5)_2$	120—122	10	1,4828	1,1158	46,2
2	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}P(S)(OC_2H_5)_2$	130—132	8	1,4846	1,1019	43,7
3	$C_4H_3CH{=}CH{-}CHOH{-}P(S)(OC_2H_5)_2$	101—102	10	1,5280	1,0785	46,1
4	$CH_3CH(OH)P(S)(OC_2H_5)_2$	111—113	12	1,4721	1,1029	62,3
5	$CH_3CH_2CH_2CH(OH){-}P(S)(OC_2H_5)_2$	122—123	7	1,4781	1,0925	45,4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к этилиденацетону. Реакция проводилась с 8 г диэтилтиофосфористой кислоты и 4,4 г этилиденацетона в присутствии насыщенного раствора этилата натрия. Реакция сопровождалась сильным разогреванием реакционной смеси. Через 30 мин. после окончания реакции смесь разгонялась в вакууме. В результате разгонки реакционной смеси было получено 6,2 г 2-диэтилтиофосфонпентанона-4 с т. кип. 142—144° при 12 мм; n_D^{20} 1,4638; d_4^{20} 1,0549; найдено MR_D 62,23; вычислено MR_D 62,22.

Найдено %: P 13,10
$C_9H_{19}O_3PS$. Вычислено %: P 13,02

Продукт присоединения — маслянистая жидкость зеленоватого цвета, вязкая, с неприятным запахом.

Получение фенилгидразона. В реакцию было взято 5 г продукта присоединения, 2,3 г фенилгидразина, 6 мл абсолютного этилового спирта. Смесь помещалась в фарфоровую чашку и выдерживалась в эксикаторе в течение 5 дней при комнатной температуре. При разгонке в вакууме было получено 1,5 г фенилгидразона 2-диэтилтиофосфон-

* Диэтилтиофосфористая кислота получалась по методу, разработанному в нашей лаборатории, и имела константы: т. кип. 63° при 6 мм; n_D^{20} 1,4587; d_4^{20} 1,0763.

пентанона-4 с т. кип. 238—240° при 9 мм в виде густой, мезеобразной жидкости вишневого цвета. В процессе разгонки наблюдалось небольшое разложение, в остатке — смола темнокрасного цвета.

Найдено %: P 9,18; 8,99
$C_{15}H_{25}N_2O_2PS_2$. Вычислено %: P 9,17

Получение семикарбазона. В реакцию было взято 1,5 г продукта присоединения, 0,8 г солянокислого семикарбазида в водном растворе и 0,6 г ацетата натрия. К смеси было добавлено 5 мл этилового спирта. Смесь нагревалась на водяной бане до кипения, а затем постепенно охлаждалась. Через 2—3 часа начали выпадать кристаллы белого цвета с т. пл. 124°. После перекристаллизации из спирта температура плавления полученных кристаллов не изменилась.

Найдено %: P 10,30
$C_{10}H_{22}N_3O_3PS$. Вычислено %: P 10,51

Определение двойной связи. Определение, проведенное по методу Мак-Илинея, показало отсутствие двойной связи.

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к бензальацетону. Реакция проводилась с 5,3 г диэтилтиофосфористой кислоты и 5 г бензальацетона в присутствии этилата натрия. Всего было добавлено 15—20 капель этилата натрия. Реакция протекала с сильным разогреванием реакционной смеси. В результате разгонки реакционной смеси было получено 4,6 г 1-фенил-1-диэтилтиофосфонбутанона-3 с т. кип. 177—178° при 7 мм; n_D^{20} 1,5344; d_4^{20} 1,1462; найдено MR_D 81,41; вычислено MR_D 81,7.

Найдено %: P 10,43
$C_{14}H_{21}O_3PS$. Вычислено %: P 10,33

Продукт присоединения — маслянистая, желтоватого цвета жидкость с неприятным запахом, хорошо растворимая в спирте и эфире. Анализ на двойную связь, проведенный по методу Мак-Илинея, показал, что продукт является насыщенным.

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к фурфуральацетону. Реакция проводилась с 6 г диэтилтиофосфористой кислоты и 5 г фурфуральацетона в присутствии 10—15 капель насыщенного раствора этилата натрия. Реакция сопровождалась разогреванием реакционной смеси, но более слабым, чем с этилиденацетоном и бензальацетоном. В результате разгонки было выделено 5,1 г 1-фурил-1-диэтилтиофосфонбутанона-3 с т.кип. 164—166° при 7 мм; n_D^{20} 1,5025; d_4^{20} 1,1471; найдено MR_D 74,67; вычислено MR_D 74,58.

Найдено %: P 10,78
$C_{12}H_{19}O_4PS$. Вычислено %: P 10,69

Продукт присоединения — вязкая жидкость слабо желтого цвета с неприятным запахом, хорошо растворимая в спирте и эфире.

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к окиси мезитила. К смеси 6,85 г диэтилтиофосфористой кислоты и 5 г окиси мезитила было добавлено 20 капель этилата натрия. Реакция протекала с сильным разогреванием реакционной смеси. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 30 мин., после чего разгонялась в вакууме. Было получено 8 г 2-метил-2-диэтилтиофосфонпентанона-4 с т. кип. 128—130° при 7 мм; n_D^{20} 1,4731; d_4^{20} 1,0590; найдено MR_D 66,76; вычислено MR_D 66,84.

Найдено %: P 12,43
$C_{10}H_{21}O_3PS$. Вычислено %: P 12,30

Продукт присоединения — подвижная, бесцветная жидкость, хорошо растворимая в спирте и эфире.

Получение фенилгидразона. В реакцию было взято 5,6 г 2-метил-2-диэтилтиофосфонпентанона-4, 2,4 г фенилгидразина и 8 мл абсолютного этилового спирта. Эта смесь выдерживалась в течение 10 дней при комнатной температуре, после чего разгонялась в вакууме. Получен фенилгидразон с т. кип. 234—235° при 12 мм в количестве 5 г (65,7% от теории). Полученный фенилгидразон — густая мазеобразная жидкость светлокоричневого цвета.

Найдено %: P 8,83; 8,84
$C_{16}H_{27}O_2N_2PS$. Вычислено %: P 9,06

Получение семикарбазона. В реакцию было взято 2 г 2-метил-2-диэтилтиофосфонпентанона-4, водный раствор 1,3 г солянокислого семикарбазида, 1 г ацетата натрия и прибавлено небольшое количество спирта до получения прозрачного раствора. Смесь нагревалась на водяной бане до кипения, а затем постепенно охлаждалась сначала до комнатной температуры, а потом до 0°. Через час началась кристаллизация. Температура плавления полученных кристаллов 121°. После перекристаллизации из спирта получены кристаллы с т. пл. 123°.

Найдено %: P 10,39
$C_{11}H_{24}N_3O_3PS$. Вычислено %: P 10,03

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к ацетону. К смеси 17 г свежеперегнанного ацетона и 4,8 г диэтилтиофосфористой кислоты было добавлено 25—30 капель этилата натрия. Реакция начиналась лишь после прибавления 15—18 капель этилата натрия и при дальнейшем его прибавлении протекала со слабым разогреванием реакционной смеси. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 2 час. и затем разгонялась в вакууме. В результате разгонки реакционной смеси было получено 4 г диэтилового эфира α-окси-α-метилэтилтиофосфиновой кислоты с т. кип. 107—109° при 10 мм; n_D^{20} 1,4684; d_4^{20} 1,0735; найдено MR_D 54,93; вычислено MR_D 54,50.

Найдено %: P 14,72
$C_7H_{17}O_3PS$. Вычислено %: P 14,62

Продукт присоединения — бесцветная жидкость с неприятным запахом, хорошо растворимая в спирте и эфире.

Найдено %: OH 7,9 (по Церевитинову)
Вычислено %: OH 8,01

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к акролеину. К смеси из 10 г диэтилтиофосфористой кислоты и 3,6 г стабилизованного гидрохиноном акролеина медленно, при охлаждении колбы с реакционной смесью водой, было прибавлено 20 капель этилата натрия. Реакция сопровождалась сильным разогреванием реакционной смеси. После нейтрализации этилата натрия ледяной уксусной кислотой реакционная смесь разгонялась в вакууме. Получено 6 г этилового эфира 1-оксипропен-2-тиофосфиновой кислоты с т. кип. 120—122° при 10 мм; n_D^{20} 1,4828; d_4^{20} 1,1158; найдено MR_D 53,73; вычислено MR_D 54,03.

Найдено %: P 15,03
$C_7H_{15}O_3PS$. Вычислено %: P 14,76

Продукт присоединения — вязкая жидкость с зеленоватым оттенком с неприятным запахом, хорошо растворимая в спирте и эфире.

Действие фенилгидразина. В реакцию взято 2,3 г продукта присоединения, 1,2 г фенилгидразина и 6 мл абсолютного этилового спирта. Смесь выдерживалась в течение 6 дней при комнатной температуре, после чего разгонялась в вакууме. Выделено 1,1 г исходного фенилгидразина.

Действие семикарбазида. Реакция проводилась с 0,5 г продукта присоединения, 0,4 г солянокислого семикарбазида и 0,3 г ацетата натрия. Смесь нагревалась до кипения на водяной бане и затем постепенно охлаждалась. Семикарбазона не было получено.

Анализ на двойную связь. 0,2654 г вещ.; израсходовано гипосульфита на титрование брома, пошедшего на присоединение, 20 мл (T = 0,02318). На присоединение должно пойти 0,2022 г брома. Фактически пошло 0,2377 г брома.

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к кротоновому альдегиду. К смеси из 4,4 г диэтилтиофосфористой кислоты и 2 г кротонового альдегида был добавлен насыщенный раствор этилата натрия. Наблюдалось сильное разогревание реакционной смеси. В результате разгонки реакционной смеси было получено 2,4 г этилового эфира 1-оксибутен-2-тиофосфиновой кислоты с т. кип. 130—132° при 8 мм; n_D^{20} 1,4846; d_4^{20} 1,1019; найдено MR_D 58,22; вычислено MR_D 58,64.

Найдено %: P 13,46; 13,55
$C_8H_{17}O_3PS$. Вычислено %: P 13,83

Продукт присоединения — подвижная жидкость, окрашенная в желтый цвет, растворимая в спирте и эфире.

Анализ на двойную связь. Вычислено: на присоединение должно пойти 0,2408 г брома. Фактически затрачено 0,2128 г брома.

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к фурилакролеину. К смеси 4 г диэтилтиофосфористой кислоты и 3,2 г фурилакролеина, растворенного в 6 мл абсолютного спирта, добавлялся этилат натрия. Наблюдалось менее сильное разогревание реакционной смеси по сравнению с акролеином. В результате разгонки реакционной смеси было получено 2,8 г этилового эфира 1-окси-3-фурилпропен-2-тиофосфиновой кислоты с т. кип. 101—102° при 10 мм; n_D^{21} 1,5280; d_D^{10} 1,0785.

Найдено %: P 11,51
$C_{11}H_{17}O_4PS$. Вычислено %: P 11,23

Продукт присоединения — густая жидкость желтого цвета, кристаллизующаяся при стоянии; т. пл. кристаллов 25—26°.

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к уксусному альдегиду. К смеси 5 г диэтилтиофосфористой кислоты и 1,5 г свежеперегнанного уксусного альдегида было добавлено 20 капель насыщенного раствора этилата натрия. Реакция сопровождалась сильным разогреванием реакционной смеси, но менее слабым по сравнению с непредельными альдегидами. Реакционная смесь после суточного стояния при комнатной температуре разгонялась в вакууме. Было получено 4 г этилового эфира α-оксиэтилтиофосфиновой кислоты с т. кип. 111—113° при 12 мм; n_D^{20} 1,4721; d_4^{20} 1,1029; найдено MR_D 50,28; вычислено MR_D 49,88.

Найдено %: P 15,91
$C_6H_{15}O_3PS$. Вычислено %: P 15,65

Продукт присоединения — маслянистая жидкость, окрашенная в слабо желтый цвет, с неприятным запахом.

Присоединение диэтилтиофосфористой кислоты к масляному альдегиду. Реакция проводилась с 6 г диэтилтиофосфористой кислоты и 3 г масляного альдегида в присутствии этилата натрия. Реакция проходила с разогреванием реакционной смеси и увеличением ее вязкости. В результате разгонки было выделено 3,6 г этилового эфира α-оксибутилтиофосфиновой кислоты с т. кип. 122—123° при 7 мм; n_D^{20} 1,4781; d_4^{20} 1,0925; найдено MR_D 58,56; вычислено MR_D 59,12.

Найдено %: P 13,59; 13,52
$C_8H_{19}O_3PS$. Вычислено %: P 13,71

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диэтилтиофосфористая кислота в присутствии этилата натрия очень легко присоединяется по двойной связи к непредельным кетонам с образованием кетотиофосфиновых эфиров. К насыщенным кетонам присоединение диэтилтиофосфористой кислоты идет по карбонильной группе с образованием α-окситиофосфиновых эфиров.

2. Диэтилтиофосфористая кислота присоединяется к непредельным и предельным альдегидам по карбонильной группе с образованием соответственно непредельных и предельных α-оксифосфиновых эфиров.

3. Разработан метод синтеза эфиров кетотиофосфиновых кислот и эфиров непредельных и предельных α-окситиофосфиновых кислот.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, ДАН **73**, № 3, 499 (1950); А. Н. Пудовик и Ю. П. Китаев, ЖОХ **22**, 467 (1952); А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, ДАН **73**, 327 (1950).
2. В. С. Абрамов, ДАН **73**, 487 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Н. ПУДОВИК и М. В. КОРЧЕМКИНА

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФОСФИНОВЫХ И ТИОФОСФИНОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 14. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АМИНОФОСФИНОВЫХ ЭФИРОВ

В настоящей работе предлагается новый метод синтеза эфиров аминофосфиновых кислот, заключающийся в присоединении диалкилфосфористых кислот к анилам. Анилы являются весьма реакционноспособными соединениями, присоединяющими по двойной связи различные реагенты. Так, простейший из них — бензальанилин — присоединяет бром с образованием дибромида, бисульфит натрия, кетоны, амины, ацетоуксусный и малоновый эфиры, синильную кислоту, нитрометан, магнийорганические соединения и ряд других [1]. Порядок присоединения обусловлен поляризацией молекулы бензальанилина и может быть представлен следующей общей схемой:

$$\overset{-\,+}{RH} + C_6H_5\overset{+}{CH} = \overset{-}{N} - C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - NH - C_6H_5,$$

где R = —SO_3Na, —CH_2COR', —CN, $CH_3CO\dot{C}HCOOC_2H_5$, —CH_2NO_2

и R′ — алкильные или арильные радикалы. Во всех случаях получаются соответствующие производные вторичных ароматических аминов.

В связи с проводившимся в последние годы одним из нас [2] изучением реакций присоединения диалкилфосфористых кислот к различным непредельным электрофильным реагентам, типа непредельных кетонов, альдегидов, нитрилов, эфиров, кислот, винилфосфиновых эфиров и других, нам казалось весьма интересным и важным изучить присоединение диалкифосфористых кислот не только по двойной углерод-углеродной и углерод-кислородной связям, но и по двойной углерод-азотной связи, имеющейся в различного типа соединениях. Для осуществления этой задачи мы сначала остановились на группе замещенных иминов ароматического ряда, получающихся конденсацией ароматических альдегидов и кетонов с производными анилина. Предварительно проведенная в этом отношении Пудовиком работа [3] показала, что при использовании разработанного им метода проведения реакции (в присутствии алкоголятов щелочных металлов) [4] присоединение диалкилфосфористых кислот к простейшему из анилов — бензальанилину и некоторым его производным протекает очень легко и продукты присоединения — эфиры аминофосфиновых кислот образуются с высокими выходами. В первой серии опытов мы изучили присоединение диметил- и диэтилфосфористых кислот к производным бензальанилина, содержащих различные заместители в бензольном ядре бензальдегида: *p*-изопропилбензальанилину, *p*-метилбензальанилину, *o*-нитробензальанилину, *m*-нитробензальанилину, *o*-оксибензальанилину. Присоединение проводилось в растворе абсолютного этилового спирта в присутствии метилата или этилата натрия и сопровождалось небольшим разогреванием реакционных смесей. Продукты присоединения выделялись путем кристаллизации. Температуры плавления,

выходы и результаты анализов на фосфор полученных продуктов присоединения приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С	Выход в %	Анализ на фосфор в %	
				найдено	вычислено
1	p-$[(CH_3)_2CH]-C_6H_4-CH(NH-C_6H_5)-P(=O)(OCH_3)_2$	106—107	67,7	9,67	9,67
2	p-$[(CH_3)_2CH]-C_6H_4-CH(NH-C_6H_5)-P(=O)(OC_2H_5)_2$	150	76,6	8,4; 8,70	8,59
3	p-$CH_3C_6H_4-CH(NH-C_6H_5)-P(=O)(OCH_3)_2$	121—122	77,8	10,40; 10,41	10,16
4	p-$CH_3C_6H_4-CH(NH-C_6H_5)-P(=O)(OC_2H_5)_2$	66	82,3	9,51; 9,62	9,31
5	o-$NO_2C_6H_4-CH(NH-C_6H_5)-P(=O)(OCH_3)_2$	175,5—176	77,2	9,57	9,22
6	o-$NO_2C_6H_4-CH(NH-C_6H_5)-P(=O)(OC_2H_5)_2$	155	87,7	8,41	8,51
7	m-$NO_2C_6H_4-CH(NH-C_6H_5)-P(=O)(OCH_3)_2$	130—131	82,8	9,67	9,22
8	m-$NO_2C_6H_4-CH(NH-C_6H_5)-P(=O)(OC_2H_5)_2$	93—94	90,9	8,64	8,51

Продукты присоединения диметил- и диэтилфосфористых кислот к *p*-изопропилбензальанилину и *p*-метилбензальанилину представляют собой кристаллы белого цвета, хорошо растворимые в эфире, горячем спирте, но не растворимые в воде. Продукты присоединения к *o*- и *m*-нитроанилинам окрашены в желтый цвет. В случае реакции с *o*-оксибензальанилином как с диметил-, так и диэтилфосфористыми кислотами была получена густая сиропообразная жидкость, не кристаллизующаяся при длительном стоянии и разлагающаяся при попытке перегонки ее в вакууме.

Далее нами было проведено присоединение диэтилфосфористой кислоты к бензаль-*p*-хлоранилину и ряду анилов, имеющих замещающие группы в обоих бензольных ядрах: *o*-нитробензаль-*m*-толуидину, *p*-изо-

пропилбензаль-*p*-хлоранилину, *p*-метилбензаль-*m*-толуидину и *p*-изопропилбензаль-*o*-толуидину. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Формула	Т. пл. в °С	Выход в %	Анализ на фосфор в %	
				найдено	вычислено
1	$C_6H_5—CH(P(=O)(OC_2H_5)_2)—NH—C_6H_4Cl$-(*p*)	111—113	75,4	8,89	8,78
2	(*m*)-$NO_2—C_6H_4—CH(P(=O)(OC_2H_5)_2)—NH—C_6H_4CH_3$-(*m*)	129—130	78,7	8,51	8,20
3	(*p*)-$[(CH_3)_2CH]—C_6H_4—CH(P(=O)(OC_2H_5)_2)—NH—C_6H_4Cl$-(*p*)	119—119,5	82,7	7,93; 7,65	7,77
4	(*p*)-$CH_3—C_6H_4—CH(P(=O)(OC_2H_5)_2)—NH—C_6H_4—CH_3$-(*m*)	102—103	88,0	8,90	8,90
5	(*p*)-$[(CH_3)_2—CH]—C_6H_4—CH(P(=O)(OC_2H_5)_2)—C_6H_4—CH_3$-(*o*)	115	79,1	8,66	8,94

Все реакции проходили с небольшим выделением тепла. Из кетанилов нами были синтезированы и использованы для присоединения диэтилфосфористой кислоты: ацетофенонанилин, ацетофенон-*m*-толуидин, ацетофенон-*o*-толуидин, пропиофенонанилин и бензофенонанилин. Реакции проводились в присутствии этилата натрия и при нагревании, так как на холоду реакции протекали или очень медленно или не шли совсем. Выделить в кристаллической форме, однако, удалось только продукты присоединения к ацетофенонанилу и пропиофенонанилу; в остальных случаях образовались густые сиропообразные жидкости, не кристаллизующиеся при стоянии. Температуры плавления и выходы полученных продуктов даны в табл. 3.

Нами были также проведены опыты по присоединению диэтилфосфористой кислоты к бензальфенилгидразину и некоторым его производным, однако, несмотря на длительное нагревание реакционных смесей до 200°, реакции не прошли; при охлаждении были выделены исходные продукты.

В заключение, учитывая, что способность различных анилов к присоединению диалкилфосфористых кислот весьма различна, мы решили провести кинетическое изучение этих реакций и, в частности, нам казалось весьма интересным проследить влияние замещающих групп в бензольных ядрах анилов на скорость присоединения к ним диалкилфосфористых кислот. В качестве первого объекта для исследования были выбраны бензаль-

Таблица 3

№ по пор.	Формула	Т. пл, в °C	Выход в %	Анализ на фосфор в %	
				найдено	вычислено
1	$(CH_3)(C_6H_5)C(NH{-}C_6H_5){-}P(=O)(OC_2H_5)_2$	106—108	75	9,40	9,30
2	$(C_2H_5)(C_6H_5)C(NH{-}C_6H_5){-}P(=O)(OC_2H_5)_2$	119—120	78,8	9,13	8,91

анилин и диэтилфосфористая кислота. Концентрации их составляли от 0,725 до 1,45 моля на 1 л раствора. В качестве катализатора использовался 17,4%-ный раствор метилата натрия в растворе абсолютного метилового спирта. Реакции проводились в термостате при температурах от комнатной до 70°. Контроль за протеканием реакции осуществлялся титрованием не вошедшей в реакцию диэтилфосфористой кислоты 0,5 N раствором натриевой щелочи в присутствии фенолфталеина. Первая серия опытов, проведенная в растворе спирта, абсолютированного над известью и металлическим натрием, не дала положительных результатов. При низких концентрациях катализатора реакции не шли, при больших концентрациях они протекали с сильным разогреванием и заканчивались практически в несколько секунд. Очевидно, на протекание реакции оказывали влияние следы воды, имеющиеся в спирте; происходило разложение образующейся натриевой соли диэтилфосфористой кислоты:

$$CH_3ONa + (C_2H_5O)_2POH \rightleftarrows (C_2H_5O)_2P(=O)Na + CH_3OH$$

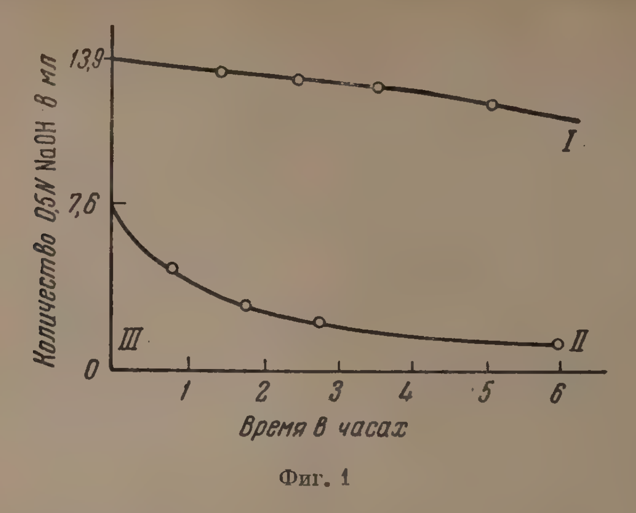
$$(C_2H_5O)_2P(=O)Na \xrightarrow{H_2O} (C_2H_5O)_2POH + NaOH.$$

Поэтому в последующих опытах был применен спирт, абсолютированный над натрием и еще дополнительно над магнием. На фиг. 1 представлены результаты опытов, проведенных с 1,45 мол. раствором реагентов при 50° (общий объем реакционной смеси составил 50 мл). Кривая *I* получена при проведении опыта с 0,5 мл, кривая *II* — с 1,0 мл и кривая *III*, совпадающая с осью ординат, — при 3,0 мл раствора метилата натрия.

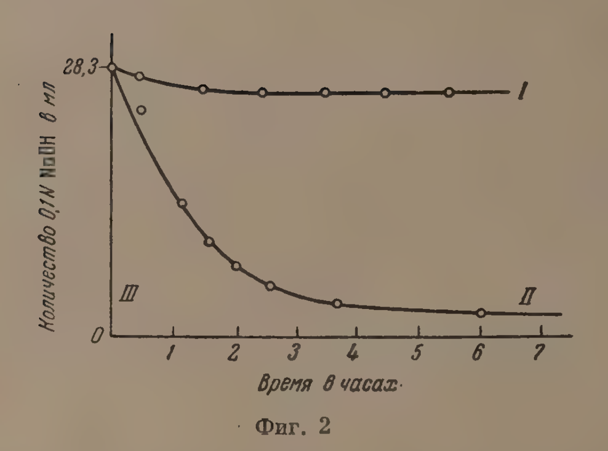
Аналогичные результаты были получены и с 0,725 мол. растворами реагентов при 30,4° (фиг. 2). Кривая *I* получена при 2 мл, кривая *II* — при 2,5 мл и кривая *III* — при 3 мл раствора метилата натрия. Как и в предыдущих опытах, кривая *III* практически совпадает с осью ординат.

Из проведенных опытов можно сделать заключение, что реакции присоединения диалкилфосфористых кислот к бензальанилину чрезвычайно чувствительны к влаге. Это неоднократно наблюдалось нами также и при присоединении диалкилфосфористых кислот к другим непредельным соединениям. При концентрациях катализатора, обеспечивающих в реак-

ционной смеси образование достаточного количества диэтилфосфористого натрия, реакции протекают чрезвычайно быстро, практически в течение



Фиг. 1



Фиг. 2

нескольких секунд, и сопровождаются выделением большого количества тепла. Такое специфическое течение этих реакций, как нам кажется, может быть объяснено лишь принятием для них цепного механизма по схеме:

$$RONa + (RO)_2P{-}OH \rightleftarrows (RO)_2P{\lesssim}^{O}_{Na} + NaOH$$

$$C_6H_5\overset{+}{C}H{=}\overset{-}{N}{-}C_6H_5 + (RO_2){-}\overset{-}{P}{\lesssim}^{O}_{\overset{+}{Na}} \longrightarrow C_6H_5\underset{\underset{P(=O)(RO)_2}{|}}{CH}{-}NNa{-}C_6H_5$$

$$C_6H_5{-}\underset{\underset{P(=O)(OR)_2}{|}}{CH}{-}NNa{-}C_6H_5 + (RO)_2POH \longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\underset{P(=O)(OR)_2}{|}}{CH}{-}NH{-}C_6H_5 +$$

$$+ (RO)_2{-}P{\lesssim}^{O}_{Na} \quad \text{и т.д.}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика проведения реакций присоединения диалкилфосфористых кислот к производным бензальанилина

В реакционной смеси, состоящей из 3—4 г производного бензальанилина, эквимолекулярного количества диалкилфосфористой кислоты, нескольких миллилитров абсолютного спирта (для растворения анила), прибавлялось 15—20 капель насыщенного раствора алкоголята натрия в спирте. Для избежания обмена радикалов в процессе реакции между диалкилфосфористой кислотой и алкоголятом оба реагента брались с одинаковыми радикалами. Реакции обычно сопровождались значительным разогреванием. После добавления катализатора реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение часа и затем выливалась в фарфоровую чашку. Кристаллизация в зависимости от исходного анила начиналась или сразу при охлаждении или по истечении нескольких часов или суток. В ряде случаев, даже при очень длительном стоянии, не удалось получить кристаллических продуктов. Кристаллические продукты отжимались на воронке с пористым фильтром, промывались холодным спиртом и далее перекристаллизовывались несколько раз из горячего этилового спирта до получения постоянной точки плавления.

Присоединение диалкилфосфористых кислот к ацетофенонанилу и его производным

К реакционной смеси, состоящей из 3—4 г кетанила и эквимолекулярного количества диалкилфосфористой кислоты, добавлялось 20—25 капель насыщенного раствора алкоголята натрия. В большинстве опытов разогревания реакционных смесей не наблюдалось. После нагревания реакционной колбы в бане с температурой 150—180° в течение 1—2 час. содержимое ее после охлаждения выливалось в фарфоровую чашку, содержащую несколько миллилитров спирта. Полученные кристаллические продукты перекристаллизовывались из горячего этилового спирта.

Кинетика присоединения диэтилфосфористой кислоты к бензальанилину

1. Проведено титрование диэтилфосфористой кислоты в водно-спиртовом растворе 0,5 *N* раствором натриевой щелочи в присутствии фенолфталеина. На 1 г диэтилфосфористой кислоты затрачено 14,4 мл 0,5 *N* раствора NaOH. По теории должно пойти 14,5 мл. Сделан вывод о возможности определения не вошедшей в реакцию диэтилфосфористой кислоты, в процессе присоединения, путем титрования ее раствором щелочи.

2. Опыты по изучению кинетики проводились по следующей методике. В мерную колбочку на 50 мл присыпался бензальанилин, приливалось эквимолекулярное количество диэтилфосфористой кислоты и абсолютный этиловый спирт до объема 40—45 мл. Колбочка помещалась в термостат и по прошествии 30 мин. в нее вводился раствор метилата натрия, после чего объем колбочки быстро доводился до метки прибавлением абсолютного спирта, также нагретого в термостате. Для проведения анализа отбирались пробы по 5 мл в конические колбы, содержащие спирто-водный раствор; непрореагировавшая диэтилфосфористая кислота быстро оттитровывалась 0,5 или 0,1 *N* раствором щелочи. Параллельно проводился слепой опыт. Для иллюстрации приводим результаты одного определения (фиг. 1). Бензальанилин — 13,1 г; диэтилфосфористая кислота — 10,0 г; 17,6% раствора метилата натрия в растворе абсолютного метонола 0,5, 1,0 и 3,0 мл. Температура 50°. Результаты слепого опыта — на 5 мл раствора затрачено 13,9 мл раствора NaOH.

Таблица 4

№ по пор.	Время с начала опыта в часах	Количество мл 0,5 N раствора NaOH, пошедшее на оттитрование диэтилфосфористой кислоты		
		при 0,5 мл катализ.	при 1,0 мл катализ.	при 3 мл катализ.
1	0	13,9	7,6	0
2	0,75	—	4,4	—
3	1,50	13,0	—	—
4	1,75	—	3,0	—
5	2,50	12,6	—	—
6	2,75	—	2,3	—
7	3,50	12,4	—	—
	5,00	9,5	—	—
	24,00	9,3	1,4	—

ВЫВОДЫ

Разработан новый метод синтеза аминофосфиновых эфиров, заключающийся в присоединении диалкилфосфористых кислот к анилам в присутствии алкоголятов щелочных металлов

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Knoevenagel, Ber. 37, 4081 (1907); P. Petrenko-Kritschenko, Ber. 42, 3683 (1909); E. Beckman, Ber. 23, 3340 (1890); R. Schiff, Ber. 31, 607, 206, 1390 (1898); K. Garzorolli, Ber. 32, 2277 (1899); M. Busch, Ber. 37, 2691 (1904).
2. А. Пудовик, ДАН 73, 499, 327 (1950); 80, 65 (1951); Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 522 (1949); ЖОХ 21, 383, 1837 (1951); А. Н. Пудовик, ЖОХ 22, 462, 467, 473 (1952).
3. А. Н. Пудовик, ДАН 83, 865 (1952).
4. А. Н. Пудовик, ДАН 73, 327, 499 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

А. Н. ПУДОВИК и Б. Е. ИВАНОВ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ И ИХ ХЛОРАНГИДРИДОВ К α-ОКИСЯМ

α-Окиси непредельных соединений являются весьма реакционноспособным классом органических соединений, способных к самым разнообразным реакциям: присоединения, замещения кислорода, изомеризации и полимеризации. Наиболее разнообразными и интересными в теоретическом и практическом отношениях являются реакции присоединения. В настоящее время показано, что α-окиси способны присоединять самые разнообразные реагенты, как, например, спирты, фенолы, воду, органические кислоты и их хлорангидриды, альдегиды и кетоны, галоидоводороды, амины, аминокислоты, малоновый и ацетоуксусный эфиры, магнийорганические соединения, сероводород и меркаптаны, хлористый сульфурил, хлористую серу и ряд других [1].

В связи с проводимыми в последние годы одним из нас работами по изучению реакций присоединения диалкилфосфористых, диалкилтиофосфористых, алкил- и арилфосфинистых кислот к непредельным соединениям [2] и различных нуклеофильных реагентов к винилфосфиновым эфирам [3] нам казалось интересным и важным расширить эти исследования, включив в них также и изучение реакций присоединения диалкилфосфористых кислот, их аналогов и хлорангидридов к α-окисям непредельных соединений.

Вопрос о присоединении к α-окисям диалкилфосфористых кислот до последнего времени оставался почти совершенно не изученным. В литературе на возможность такого присоединения имеется лишь краткое указание Челинцева и Кусковой [4]. При проведении реакции между окисью этилена и диэтилфосфористым натрием ими была получена сиропообразная жидкость, в которой спектроскопически было установлено присутствие пятивалентного фосфора. Никаких индивидуальных продуктов из этой смеси выделено не было. Мы свою работу начали с повторения опыта Челинцева и Кусковой. В результате пропускания окиси этилена в эфирный раствор диэтилфосфористого натрия и обработки реакционной смеси уксусной кислотой, с последующей фильтрацией уксуснокислого натрия и отгонки эфира, была получена жидкость, по количеству и внешнему виду аналогичная описанной у Челинцева и Кусковой. Однако при разгонке в вакууме оказалось, что она в основном состоит из диэтилфосфористой кислоты и небольшого количества (нескольких капель) фракции с т. кип. 115—125° при 5 мм; в остатке остается значительное количество смолы. Проведение реакции при повышенных температурах лишь в очень небольшой степени способствовало увеличению выхода вышекипящей фракции.

При изучении присоединения к α-окисям спиртов Петровым [5] было показано, что весьма эффективным катализатором в этих реакциях является фтористый бор и его комплексы с кислородсодержащими соединениями. Интересно было проверить возможность их применения и в реакциях присоединения диалкилфосфористых кислот. Проведенные нами опыты показали, что наиболее высокий выход диэтилового эфира β-окси-

этилфосфиновой кислоты (15—16%) в случае использования окиси этилена и диэтилфосфористой кислоты может быть достигнут при проведении реакции при температуре 130—140° в присутствии небольших количеств эфирата фтористого бора:

$$\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH_2 - CH_2} + HOP(OC_2H_5O)_2 \rightarrow HOCH_2CH_2P\overset{O}{\underset{(OC_2H_5)_2}{\lessgtr}}$$

При более низких температурах (80—90°) реакция не идет, при более высоких (~160°) выход продукта присоединения уменьшается за счет образования вышекипящих фракций и смолы. Аналогично протекает присоединение к окиси этилена и диметилфосфористой кислоты; дибутиловый и диизобутиловый эфиры фосфористой кислоты в выбранных условиях проведения опытов присоединить не удалось.

Учитывая, что замещенные α-окиси более реакционноспособны по сравнению с окисью этилена, мы в дальнейшем провели ряд опытов по присоединению диэтилфосфористой кислоты к окиси циклогексена и этиловому эфиру глицида в присутствии эфирата фтористого бора и этилового эфира глицида к диэтилфосфористому натрию. В случае окиси циклогексена продукт присоединения — диэтиловый эфир β-оксициклогексилфосфиновой кислоты был получен с выходом в 20%. В результате присоединения диэтилфосфористой кислоты к этиловому эфиру глицида, в зависимости от применения катализатора, были получены два различных продукта присоединения, по анализу и молекулярной рефракции отвечающих диэтиловым эфирам оксиэтоксипропилфосфиновой кислоты. Очевидно, как и в случае присоединения спиртов [5], катализатор оказывает решающее влияние на порядок присоединения диалкилфосфористых кислот к α-окисям. По аналогии с соответствующими реакциями спиртов можно полагать, что присоединение диэтилфосфористого натрия к этиловому эфиру глицида протекает с образованием нормального продукта присоединения — диэтилового эфира γ-этокси-β-оксипропилфосфиновой кислоты, а в присутствии фтористого бора — анормально, с образованием диэтилового эфира β-окси-β-этоксиизопропилфосфиновой кислоты. Выходы продуктов присоединения и в том и в другом случаях не превышают 20%.

Присоединение хлорангидридов фосфористых кислот к α-окисям изучалось в ряде работ Кабачником [6]; им было изучено присоединение хлорангидридов дифенилфосфористой кислоты, фенилфосфористой кислоты и *о*-фениленхлорфосфита к окиси этилена. В первом случае был выделен дифенил β-хлорэтилфосфит, превращающийся при сильном нагревании, с выделением дихлорэтана, в тетрафениловый эфир этилендифосфиновой кислоты. Аналогично ведет себя и *о*-фенилен-β-хлорэтилфосфит.

Смешанные эфиры фосфористой кислоты, содержащие только алифатические радикалы, были получены Кабачником и Российской [7] реакцией Милобендзского [8] из хлорангидридов Меншуткина. Так, β-монохлортриэтилфосфит был ими синтезирован из хлорангидрида $ClCH_2 \cdot CH_3OPCl_2$ и спирта в присутствии пиридина, однако выход его по этой реакции составлял всего ~21%. При термической изомеризации β-монохлортриэтилфосфита получен диэтиловый эфир β-хлорэтилфосфиновой кислоты.

Учитывая тот большой теоретический интерес, какой представляют смешанные эфиры фосфористой кислоты с жирными радикалами, мы решили осуществить их синтез действием хлорангидридов диалкилфосфористых кислот на α-окиси. Хлорангидриды диалкилфосфористых кислот до недавнего времени оставались трудно доступными веществами; лишь в последнее время А. Е. Арбузовым с сотрудниками был разработан простой и доступный метод их синтеза, заключающийся в непосредственном действии двух молей спирта на один моль треххлористого фосфора в при-

сутствии диметиланилина. Таким путем были синтезированы хлорангидриды диэтилфосфористой кислоты, гликольфосфористой кислоты и ряд других циклических хлорангидридов [9]. Реакция между окисью этилена и хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты протекала очень энергично уже при пропускании газообразной окиси этилена через охлажденный хлорангидрид. В результате разгонки реакционной смеси было выделено три продукта: β′-монохлортриэтилфосфит с выходом 51%, триэтилфосфит с выходом 13% и β′β″-дихлортриэтилфосфит с выходом 15%. Образование триэтилфосфита и β′β″-дихлортриэтилфосфита можно объяснить перераспределением радикалов у β′-монохлортриэтилфосфита во время реакции:

$$(C_2H_5O)_2PCl + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} \rightarrow (C_2H_5O)_2POCH_2CH_2Cl$$

$$2(C_2H_5O)_2POCH_2CH_2Cl \rightarrow (C_2H_5O)_3P + (C_2H_5O)P(OCH_2CH_2Cl)_2.$$

Аналогичное явление наблюдалось и Кабачником при проведении реакции между окисью этилена и хлорангидридом дифенилфосфористой кислоты [6].

Константы полученных нами продуктов совпадают с данными, полученными для них Кабачником. β′-Монохлортриэтилфосфит был подвергнут нами изомеризации в присутствии бромистого этила. Представлялось интересным выяснить, какой из радикалов фосфористого эфира: этильный или β-хлорэтильный будет участвовать в процессе арбузовской перегруппировки. Опыт показал, что реакция идет только в одном направлении с образованием изомеризованного продукта β-монохлорэтилового эфира этилфосфиновой кислоты и что, следовательно, происходит отщепление

$$(C_2H_5O)(C_2H_5O)(ClCH_2CH_2O)P + C_2H_5Br \rightarrow \left[(C_2H_5O)_2P(OCH_2CH_2Cl)(C_2H_5)\right]^+ \xrightarrow{Br^-}$$

$$\rightarrow C_2H_5 - P(=O)(-OC_2H_5)(OCH_2 - CH_2Cl) + C_2H_5Br$$

этильного радикала. Окись псевдобутилена была получена нами окислением псевдобутилена гидроперекисью ацетила в среде сухого эфира; эфирный раствор ее далее непосредственно применялся для реакции с хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты: реакция проводилась при охлаждении реакционной смеси ледяной водой. В результате разгонки реакционной смеси были получены три продукта: триэтилфосфит (α-метил-β-хлор-β-метил)этилдиэтилфосфит и ди-(α-метил-β-хлор-β-метил)этилэтилфосфит. Выход (α-метил-β-хлор-β-метил)этилдиэтилфосфита составлял 55%:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_3 - CH - CH - CH_3} + (C_2H_5O)_2PCl \rightarrow (C_2H_5O)_2P - OCH(CH_3) - CHCl(CH_3)$$

$$2(C_2H_5O)_2P - O - CH(CH_3) - CHCl(CH_3) \rightarrow (C_2H_5O)_3P + C_2H_5OP\left(OCH(CH_3) - CHCl(CH_3)\right)_2$$

Три(α-метил-β-хлор-β-метил)этилфосфита обнаружено не было. При проведении реакции между окисью циклогексена и хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты был выделен только один продукт — β-хлорциклогексилдиэтилфосфит с выходом 60%:

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}_2 \quad\quad \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} + (C_2H_5O)_2PCl \rightarrow (C_2H_5O)_2P-O-C_6H_{10}Cl$$

Образования вышекипящих фракций не наблюдалось.

В заключение была проведена реакция между окисью этилена и хлорангидридом гликольфосфористой кислоты. Реакция протекала очень энергично, сопровождаясь значительным выделением тепла. В качестве единственного продукта с выходом 95% был получен β-хлорэтиловый эфир гликольфосфористой кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \qquad\quad \rangle PCl \\ CH_2-O \end{array} + \underset{O}{CH_2-CH_2} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \qquad\quad \rangle POCH_2CH_2Cl. \\ CH_2-O \end{array}$$

Полученный продукт по константам был идентичен синтезированному А. Е. Арбузовым, Зороастровой и Ризположенским при действии хлоргидрина гликоля на хлорангидрид гликольфосфористой кислоты в присутствии пиридина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение диалкилфосфористых кислот к окиси этилена

Опыт 1. В 100 мл абсолютного эфира, находящегося в колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 1,7 г мелко нарезанного металлического натрия и прикапывалось 10 г диэтилфосфористой кислоты. Смесь оставлялась стоять до полного растворения натрия сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании на водяной бане. Через раствор пропускалась газообразная окись этилена до привеса 3,5 г; затем было добавлено 5,5 г уксусной кислоты. Осадок ацетата натрия отфильтровывался, эфир отгонялся на водяной бане. Остаток разгонялся в вакууме при 10 мм. Были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 70—80° ; 8 г (диэтилфосфористая кислота)
Фр. II, т. кип. 80—110°; несколько капель
Фр. III, т. кип. 110—120°; несколько капель

Остаток в колбе представлял смолистую массу, содержащую значительное количество ацетата натрия.

Опыт 2. Через эфирный раствор диэтилфосфористого натрия, полученного, как описано в опыте 1, при нагревании на водяной бане (40°) пропускался ток окиси этилена до привеса 3,5 г. После удаления осадка и растворителя была получена сиропообразная масса, при разгонке которой в вакууме при 5 мм были получены три фракции:

Фр. I, т. кип. 60—70° ; 6 г (диэтилфосфористая кислота)
Фр. II, т. кип. 70—120°; 1 г
Фр. III, т. кип. 120—130°; 1,5 г

Опыт 3. В 5 г диэтилфосфористой кислоты растворялось небольшое количество натрия, приливалось 5 г окиси этилена, после чего смесь запаивалась в ампулу и нагревалась в течение 5 час. при температуре 60°. Разгонка показала, что реакция не прошла. Аналогичный опыт был проведен с теми же количествами реагентов, но в присутствии спиртового раствора этилата натрия (3 капли). При разгонке в вакууме также были выделены только исходные продукты.

Опыт 4. 13,8 г диэтилфосфористой кислоты, 0,1 мл эфирата фтористого бора, 6 г окиси этилена нагревались в запаянной трубке при температуре 85—90° в течение 4 час. В результате разгонки реакционной смеси, кроме исходных продуктов, получено было около 1 г фракции с т. кип. 130—150° при 5 мм.

Опыт 5. 20 г диэтилфосфористой кислоты, 0,015 мл эфирата фтористого бора, 10 г окиси этилена нагревались в запаянной ампуле в течение 8 час. при 130°. Разгонка реакционной смеси в вакууме дала следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 30—84° при 4,5 мм; 4 г
Фр. II, т. кип. 60—70° при 4,5 мм; 8 г (диэтилфосфористая кислота)
Фр. III, т. кип. 70—120° при 4,5 мм; 1 г
Фр. IV, т. кип. 125—145° при 4,5 мм; 8 г

Остаток в колбе очень незначителен, представлял смолообразную массу. После повторной разгонки фракции с т. кип. 125—145° при 4,5 мм было выделено 3,5 г диэтилового эфира β-оксиэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 122—124° при 8 мм; n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 1,0927.

Найдено %: P 16,72
$C_6H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 17,02

Опыт 6. 20 г диэтилфосфористой кислоты, 0,015 мл серной кислоты (уд. вес 1,8), 10 г окиси этилена нагревались в течение 8 час. при температуре 130°. При разгонке реакционной смеси в вакууме при 5 мм были получены фракции:

Фр. I, т. кип. 60—70° ; 18 г (диэтилфосфористая кислота)
Фр. II, т. кип. 70—115°; 2 г
Фр. III, т. кип. 115—125°; 3 г n_D^{20} 1,4364

В колбе остался незначительный остаток.

Присоединение диметилфосфористой кислоты к окиси этилена

20 г диметилфосфористой кислоты, 0,015 мл эфирата фтористого бора, 12 г окиси этилена в запаянной ампуле нагревались в течение 8 час. при 130—135°. Из реакционной смеси отсасывалась окись этилена, после чего проводилась разгонка в вакууме. Получено 5 г фракции с т. кип. 85—99° при 6 мм. Остаток в колбе составлял ~ 6 г. При повторной ее разгонке было выделено 3 г диметилового эфира β-оксиэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 95—97° при 6 мм; n_D^{20} 1,4240; d_4^{20} 1,1711; найдено MR_D 33,4; вычислено MR_D 33,06.

Найдено %: P 19,83
$C_4H_{11}O_4P$. Вычислено %: P 20,09

Присоединение диизобутил- и дибутилфосфористых кислот к окиси этилена

Опыт 1. 10 г дибутилфосфористой кислоты, 6 г окиси этилена, 0,015 мл эфирата фтористого бора нагревались в течение 8 час. при 130—135°. В результате разгонки реакционной смеси были получены исходные продукты.

Опыт 2. 15 г диизобутилфосфористой кислоты, 7 г окиси этилена, 0,015 мл эфирата фтористого бора нагревались в течение 8 час. при температуре 130—135°. Разгонка реакционной смеси показала, что реакция не прошла. Повторение опытов 1 и 2 при температуре 160—170° также не привело к положительным результатам.

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к этиловому эфиру глицида

Опыт 1. В 100 мл абсолютного эфира помещалось 2,3 г мелко нарезанного натрия и из капельной воронки прикапывалось 13,8 г диэтилфосфористой кислоты. Смесь оставлялась стоять до полного растворения натрия. К полученному эфирному раствору диэтилфосфористой кислоты было постепенно добавлено 10,2 г этилового эфира глицида, после чего реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 3 час. После прекращения нагревания к ней было добавлено 7 г ледяной уксусной кислоты, осадок ацетата натрия отфильтровывался, эфир отгонялся на водяной бане. В результате разгонки остатка в вакууме при 5 мм были получены фракции:

Фр. I, т. кип. 45—46°; 4 г
Фр. II, т. кип. 65—115°; 0,7 г
Фр. III, т. кип. 115—125°; 3,5 г

При повторной разгонке фракции с т. кип. 115—125° при 5 мм выделен продукт в количестве 1,7 г с т. кип. 115—116° при 5 мм: d_4^{20} 1,0831; n_D^{20} 1,4385; найдено MR_D 58,1; вычислено MR_D 57,8.

Найдено %: P 12,64
$C_9H_{21}O_5P$. Вычислено %: P 12,92

Опыт 2. 13,8 г диэтилфосфористой кислоты, 10,2 г этилового эфира глицида, 0,05 мл эфирата фтористого бора нагревались в ампуле в течение 8 час. при температуре 130—135°. При разгонке реакционной смеси в вакууме при 5 мм получены фракции:

Фр. I, т. кип. 45—70°; 10 г
Фр. II, т. кип. 70—130°; 0,8 г
Фр. III, т. кип. 130—140°; 5 г
Фр. IV, т. кип. 140—170°; 4,5 г

При повторной разгонке фракции с т. кип. 130—140° при 5 мм выделено 3 г вещества с т. кип. 137—139° при 7 мм; d_4^{20} 1,1023; n_D^{20} 1,4432; найдено MR_D 57,64; вычислено MR_D 57,8.

Найдено %: P 13,13; 13,07
$C_9H_{21}O_5P$. Вычислено %: P 12,92

После повторной разгонки фракции с т. кип. 140—170° при 5 мм выделено 2,5 г фракции с т. кип. 155—156° при 7 мм; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 1,1745.

Найдено %: P 14,88; 15,01

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к окиси циклогексена

25 г диэтилфосфористой кислоты, 16 г окиси циклогексена, 0,015 мл эфирата фтористого бора нагревались в ампуле в течение 8 час. при температуре 140—150°. При разгонке в вакууме из реакционной смеси было выделено 7 г фракции с т. кип. 140—150° при 8 мм. После повторной перегонки из нее было получено 4,5 г диэтилового эфира β-оксициклогексилфосфиновой кислоты с т. кип. 142—144° при 8 мм; d_4^{20} 1,0930; n_D^{20} 1,4620; найдено MR_D 59,3; вычислено MR_D 58,57.

Найдено %: P 13,09
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 13,18

Присоединение хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты к окиси этилена

Через 35 г хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты пропускалась газообразная окись этилена до привеса 10 г. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 20—25° охлаждением колбы ледяной водой. Разгонка реакционной смеси в вакууме при 15 мм дала следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 54—58°; 7 г
Фр. II, т. кип. 80—89°; 25 г; n_D^{20} 1,4370
Фр. III, т. кип. 89—125°; 2 г n_D^{20} 1,4560
Фр. IV, т. кип. 125—128°; 8 г n_D^{20} 1,4609

При повторной разгонке фракции I на колонке Видмера было выделено 4 г триэтилфосфита с т. кип. 46° при 7 мм; n_D^{20} 1,4138; d_4^{20} 0,9866. При повторной разгонке фракции II было получено 20 г β-монохлорэтилфосфита с т. кип. 72—74° при 5 мм; n_D^{20} 1,4392; d_4^{20} 1,1038; найдено MR_D 47,89; вычислено MR_D 47,84. По данным Кабачника и Российской, β-монохлорэтилофосфит имеет константы: т. кип. 71—72° при 5 мм; n_D^{20} 1,4391; d_4^{20} 1,1025. Последняя полученная нами фракция по константам: т. кип. 125—128° при 15 мм; n_D^{20} 1,4609; d_4^{20} 1,2268 совпадает с таковыми для β′ β″-дихлортриэтилфосфита, также полученного Кабачником и Российской (т. кип. 111—113° при 6 мм; n_D^{20} 1,4617; d_4^{20} 1,2294).

Изомеризация монохлортриэтилфосфита

10 г β′-хлорэтилдиэтилового эфира фосфористой кислоты, 5,5 г бромистого этила нагревались в запаянной трубке 5 час. при температуре 160°. При разгонке в вакууме выделено 7 г β-монохлордиэтилового эфира этилфосфиновой кислоты с т. кип. 67—68° при 7 мм; d_4^{20} 1,0911; n_D^{20} 1,4168; найдено MR_D 46,19; вычислено MR_D 45,64.

Найдено %: P 15,69
$C_6H_{14}O_3ClP$. Вычислено %: P 15,46

Присоединение хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты к окиси псевдобутилена

К эфирному раствору окиси псевдобутилена при охлаждении было добавлено 10 г хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты. Далее избыток псевдобутилена и эфира отсасывались на водоструйном насосе. Остаток разгонялся в вакууме с видмеровской колонкой при 12 мм. Были выделены три фракции:

Фр. I, т. кип. 54—56°; 3 г
Фр. II, т. кип. 80—99°; 7,5 г
Фр. III, т. кип. 135—140°; 4,5 г

При повторной разгонке фракции I было получено 2,5 г триэтифосфита с т. кип. 49—50° при 9 мм; n_D^{20} 1,4140. При повторной разгонке фракции II выделено 5 г (α-метил-β-хлор-β-метил)этилдиэтилфосфита с т. кип. 99° при 12 мм; n_D^{20} 1,4367; d_4^{20} 1,0633; найдено MR_D 56,3; вычислено MR_D 57,08.

Найдено %: P 13,89
$C_8H_{18}O_3ClP$. Вычислено %: P 13,57

При повторной разгонке фракции III было получено 4 г ди-(α-метил-β-хлор-β-метил)этилэтилфосфита с т. кип. 130—132° при 5 мм; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 1,0931; найдено MR_D 71,54; вычислено MR_D 71,18.

Найдено %: P 10,64; 10,37
$C_{10}H_{21}O_3Cl_2P$. Вычислено %: P 10,65

Присоединение хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты к окиси циклогексена

К 4 г окиси циклогексена постепенно было добавлено 6,5 г хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты. Наблюдалось сильное разогревание реакционной смеси. При разгонке в вакууме было выделено 5 г фракции с т. кип. 130—135° при 17 мм. При повторной разгонке из нее было получено 3 г β-хлорциклогексилдиэтилфосфита с т. кип. 130—132° при 17 мм; n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,1082; найдено MR_D 63,38; вычислено MR_D 64,11.

Найдено %: P 12,47
$C_{10}H_{20}O_3ClP$. Вычислено %: P 12,18

Присоединение хлорангидрида гликольфосфористой кислоты к окиси этилена

Через 15 г хлорангидрида гликольфосфористой кислоты, при охлаждении, пропускалась газообразная окись этилена до привеса 5,5 г. При разгонке на колонке Видмера было выделено 19 г β-хлорэтилового эфира гликольфосфористой кислоты с т. кип. 82—83° при 10 мм; d_4^{20} 1,3185; n_D^{20} 1,4760. По данным А. Е. Арбузова, Зороастровой и Ризположенского, он имеет константы: т. кип. 78,5—79,5° при 6,5 мм; n_D^{20} 1,4755; d_0^{20} 1,3206.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диметилфосфористая и диэтилфофористая кислоты в присутствии небольших количеств эфирата фтористого бора присоединяются к окиси этилена, окиси циклогексена и этиловому эфиру глицида с образованием соответствующих эфиров β-оксиалкилфосфиновых кислот. При применении в качестве катализаторов серной кислоты и диэтилфосфористого натрия продукты присоединения образуются с малыми выходами.

2. Хлорангидриды диэтилфосфористой и гликольфосфористой кислот очень легко присоединяются к окиси этилена, псевдобутилена и циклогексена. В результате реакции между хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты с окисью этилена и псевдобутилена, кроме основных продуктов — β-монохлортриэтилфосфита и (α-метил-β-хлор-β-метил)этилдиэтилфосфита, выделены также побочные продукты: триэтилфосфит и соответственно ди-(β-хлорэтил)этилфосфит и ди-(α-метил-β-хлор-β-метил)этилэтилфосфит, образующиеся за счет перераспределения эфирных радикалов у атома фосфора в процессе реакции.

В результате присоединения хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты к окиси циклогексена и хлорангидрида гликольфосфористой кислоты к окиси этилена было получено только по одному продукту присоединения, соответственно β-хлорциклогексилдиэтилфосфит с выходом 66% и β-хлорэтиловый эфир гликольфосфористой кислоты с выходом 95%.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Малиновский, Усп. хим. 19, 576 (1950).
2. А. Н. Пудовик, ДАН 73, 327, 499 (1950); ЖОХ 21, 383, 1837 (1951); 22, 462, 467, 473 (1952).
3. А. Н. Пудовик, ДАН 80, 65 (1951).
4. В. В. Челинцев и В. Л. Кускова, ЖОХ 9, 1481 (1946).
5. А. А. Петров, ЖОХ 10, 981 (1941); 14, 1038 (1944).
6. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 631 (1947); М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 295 (1946).
7. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН № 1 95 (1948).
8. T. Milobendzki, A. Sachnowski, C. 1918, 1, 1911.
9. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 209 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ

ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 2. НЕПОЛНЫЕ ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

Неполные эфиры фосфористой кислоты или диалкилфосфористые кислоты благодаря их интересным свойствам изучены довольно подробно. Диалкилфосфористые кислоты широко применяются в настоящее время для синтезов разнообразных органических производных фосфора. При действии на соли диалкилфосфористых кислот галоидопроизводных получаются эфиры фосфиновых кислот [1]. Действие на диэтилфосфористый натрий брома привело к получению эфиров пирофосфористой, субфосфорной и пирофосфорной кислот [2].

Как было найдено в нашей лаборатории [3], диалкилфосфористые кислоты присоединяются по двойной связи с образованием эфиров фосфиновых кислот. Абрамовым [4] было показано, что диалкилфосфористые кислоты присоединяются по карбонильной группе предельных альдегидов и кетонов с получением эфиров α-оксифосфиновых кислот.

Диалкифосфористые кислоты в последнее время используются для получения практически важных соединений, как, например, инсектисидных препаратов. Значительное внимание уделяется также изучению структуры диалкилфосфористых кислот физическими методами [5].

В противоположность диалкилфосфористым кислотам неполные эфиры алкилфосфинистых кислот в литературе не описаны. Вместе с тем, по своему строению они весьма близки к диалкилфосфористым кислотам. Поэтому изучение их строения и свойств, как химическими, так и физическими методами, представляет большой интерес.

В предыдущем сообщении [6] нами описаны полные эфиры этилфосфинистой кислоты и их некоторые превращения. В настоящем сообщении приводятся данные о синтезе неполных эфиров этилфосфинистой кислоты. Левитский [7], а затем Нилен [8] предложили метод синтеза диалкилфосфористых кислот действием спиртов на треххлористый фосфор:

$$3ROH + PCl_3 = (RO)_2POH + 2HCl + RCl.$$

Этот метод был использован нами для синтеза неполных эфиров этилфосфинистой кислоты, исходя из доступного в настящее время этилдихлорфосфина:

$$C_2H_5PCl_2 + 2ROH = C_2H_5P(=O)(OR)H + HCl + RCl.$$

Таким образом, были синтезированы эфиры, свойства которых представлены в таблице (стр. 957).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

М е т о д и а п п а р а т у р а. Реакция получения кислых эфиров этилфосфинистой кислоты проводилась непосредственно в колбе Арбузова;

Таблица

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D вычислен	MR_D найдено	Выход в %
1	$C_2H_5P(OCH_3)(OH)$	65—66	11	1,0796	1,4273	25,28	25,82	19,9
2	$C_2H_5P(OC_2H_5)(OH)$	68—69	9	1,0197	1,4242	29,90	30,52	31,0
3	$C_2H_5P(OC_3H_7$-н.) (OH)	81—82	10	0,9937	1,4280	34,51	35,18	47,0
4	$C_2H_5P(OC_3H_7$-изо) (OH)	69—70	10	0,9822	1,4233	34,51	35,34	42,0
5	$C_2H_5P(OC_4H_9$-н.) (OH)	92—93	9	0,9759	1,4311	39,13	39,79	57,0
6	$C_2H_5P(OC_4H_9$-изо) (OH)	86—87	9	0,9688	1,4300	39,13	40,00	56,5
7	$C_2H_5P(OC_6H_{13}$-н.) (OH)	87—88	1,5	0,9511	1,4374	48,27	49,18	53,7
8	$C_2H_5P(OC_7H_{15}$-н.) (OH)	99—100	4	0,9386	1,4395	52,89	54,02	42,0
9	$C_2H_5P(OC_8H_{17}$-н.) (OH)	102—103	1	0,9320	1,4440	57,50	58,79	52,0
10	$C_2H_5P(OC_9H_{19}$-н.) (OH)	122—123	4	0,9230	1,4431	62,12	63,32	59,0
11	$C_2H_5P(OC_{10}H_{21}$-н.) (OH)	129—130	1,5	0,9296	1,4458	66,74	67,19	49,1

одно из горл колбы закрывалось пробкой, а в другое горло вставлялась (на пробке) капельная воронка, вытянутая в капилляр, доходящий до дна колбы и термометр. В колбу помещался спирт, а в воронку наливалось рассчитанное количество этилдихлорфосфина. Затем пароотводная трубка колбы соединялась с вакуум-насосом (водоструйным) и при наружном охлаждении колбы через капилляр воронки просасывался хлорид с такой скоростью, чтобы температура в колбе не поднималась выше 0°. После того как прилито все рассчитанное количество хлорида колба оставлялась еще 30 мин. в охладительной смеси. Затем охлаждение прекращалось и отсасывался хлористый водород (через капилляр просасывалась углекислота). При разгонке продуктов реакции температура бани поднималась достаточно медленно, так чтобы остаточное давление не поднималось выше 25 мм.

1. Монометиловый эфир этилфосфинистой кислоты. В реакцию бралось 14 г этилдихлорфосфина и 10,5 г метилового спирта (из расчета 1 : 3). При вакуум-разгонке продуктов реакции получены:

Фр. I, т. кип. до 60° при 13—11 мм; 1,6 г
Фр. II, т. кип. 60—68° при 11 мм; 4,6 г
Остаток 4 г — вязкая, почти бесцветная жидкость.

При вторичной разгонке выделен монометиловый эфир этилфосфинистой кислоты со следующими константами: т. кип. 65—66° при 11 мм; d_4^{20} 1,0796; n_D^{20} 1,4273; найдено MR_D 25,82; вычислено для $C_3H_9O_2P$ MR_D 25,28.

Найдено %: P 28,52; 28,6
$C_3H_9O_2P$. Вычислено %: P 28,85

Выход 2,0 г, или 19,9% от теории. Монометиловый эфир этилфосфинистой кислоты — бесцветная, подвижная жидкость с весьма неприятным запахом.

2. Моноэтиловый эфир этилфосфинистой кислоты. В реакцию было взято 21,5 г этилдихлорфосфина, 20,3 г этилового спирта. При разгонке продуктов реакции получено:

Фр. I, т. кип. 40—80° при 25—11 мм; 16,5 г
Остаток 8,5 г — вязкая и бесцветная жидкость

При вторичной разгонке выделен моноэтиловый эфир этилфосфинистой кислоты с константами: т. кип. 68—69° при 9 мм; d_4^{20} 1,0197; n_D^{20} 1,4242; найдено MR_D 30,52; вычислено для $C_4H_{11}O_2P$ MR_D 29,90.

Найдено %: P 25,2; 25,31
$C_4H_{11}O_2P$. Вычислено %: P 25,4

Выход 6,2 г, или 31% от теории. Моноэтиловый эфир этилфосфинистой кислоты — бесцветная и подвижная жидкость с неприятным запахом.

3. Моно-н.пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты. В реакцию бралось 13 г этилдихлорфосфина и 17,8 г н. пропилового спирта. При вакуум-разгонке получены:

Фр. I, т. кип. до 76° при 20—15 мм; 2 г
Фр. II, т. кип. 76—84° при 15—10 мм; 13 г
Остаток 1,5 г

При вторичной разгонке был выделен моно-н.пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты со следующими константами: т. кип. 81—82° при 10 мм; d_4^{20} 0,9937; n_D^{20} 1,4280; найдено MR_D 35,18; вычислено для $C_5H_{13}O_2P$ MR_D 34,51.

Найдено %: P 22,61; 22,60
$C_5H_{13}O_2P$. Вычислено %: P 22,8

Выход 5,8 г, или 47% от теории. Полученный эфир — бесцветная жидкость с неприятным запахом.

4. Моноизопропиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Получен из 16,5 г изопропилового спирта и 12 г этилдихлорфосфина. При разгонке получены:

Фр. I, т. кип. до 68° при 20—10 мм; 1,8 г
Фр. II, т. кип. 69—73° при 10 мм; 10,5 г
Остаток 1,6 г

При вторичной разгонке был выделен моноизопропиловый эфир этилфосфинистой кислоты с константами: т. кип. 69—70° при 10 мм; d_4^{20} 0,9822; n_D^{20} 1,4233; найдено MR_D 35,34; вычислено для $C_5H_{13}O_2P$ MR_D 34,51.

Найдено %: P 22,6; 22,52
$C_5H_{13}O_2P$. Вычислено %: P 22,8

Выход 5,3 г, или 42% от теории. Полученный эфир — жидкость с неприятным фосфиновым запахом.

5. Моно-н.бутиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Получен из 16 г этилдихлорфосфина и 27 г н.бутилового спирта. При вакуум-разгонке получены:

Фр. I, т. кип. 68—98° при 12—9 мм; 20 г
Остаток 1,7 г

При вторичной разгонке выделен моно-н.бутиловый эфир этилфосфинистой кислоты с константами: т. кип. 92—93° при 9 мм; d_4^{20} 0,9759; n_D^{20} 1,4311; найдено MR_D 39,79; вычислено для $C_6H_{15}O_2P$ MR_D 39,13.

Найдено %: P 20,6; 20,65
$C_6H_{15}O_2P$. Вычислено %: P 20,63

Выход 10,5 г, или 57% от теории. Полученный эфир бесцветная, не смачивающая стекло жидкость с неприятным фосфиновым запахом.

6. Моноизобутиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Получен из 8 г этилдихлорфосфина и 13 г изобутилового спирта. При разгонке продуктов реакции получены:

Фр. I, т. кип. до 85° при 20—10 мм; 3 г
Фр. II, т. кип. 85—90° при 9 мм; 8,5 г
Остаток 0,4 г

При вторичной разгонке выделен моноизобутиловый эфир этилфосфинистой кислоты с константами: т. кип. 86—87° при 9 мм; d_4^{20} 0,9688; n_D^{20} 1,4300; найдено MR_D 40,00; вычислено для $C_6H_{15}O_2P$ MR_D 39,13.

Найдено %: Р 20,68; 20,52
$C_6H_{15}O_2P$. Вычислено %: Р 20,63

Выход 5,2 г, или 56,5% от теории. Полученный эфир — бесцветная подвижная жидкость с неприятным запахом фосфинов.

7. Моно-н.гексиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Был получен из 8 г этилдихлорфосфина и 19 г н.гексилового спирта. При перегонке продуктов реакции получены:

Фр. I, т. кип. до 117° при 15—9 мм
Фр. II, т. кип. 65—87° при 1 мм; 10 г
Остаток 1,2 г

При вторичной перегонке выделен моно-н.гексиловый эфир этилфосфинистой кислоты со следующими константами: т. кип. 87—88° при 1,5 мм; d_4^{20} 0,9511; n_D^{20} 1,4374; найдено MR_D 49,18; вычислено для $C_8H_{19}O_2P$ MR_D 48,27.

Найдено %: Р 17,24; 17,3
$C_8H_{19}O_2P$. Вычислено %: Р 17,41

Выход 5,8 г, или 63,7% от теории. Полученный эфир — подвижная, не смачивающая стекло жидкость с неприятным запахом фосфинов.

8. Моно-н.гептиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Получен из 8,5 г этилдихлорфосфина и 22,6 г гептилового спирта. При перегонке продуктов реакции в вакууме получены:

Фр. I, т. кип. 40— 65° при 11 мм;
Фр. II, т. кип. 54— 96° при 4 мм:
Фр. III, т. кип. 96—105° при 4 мм; 9,5 г
Остаток 0,7 г

При вторичной разгонке был выделен моно-н.гептиловый эфир этилфосфинистой кислоты с константами: т. кип. 99—100° при 4 мм; d_4^{20} 0,9386; n_D^{20} 1,4395; найдено MR_D 54,02; вычислено для $C_9H_{21}O_2P$ MR_D 52,89.

Найдено %: Р 15,85; 15,76
$C_9H_{21}O_2P$. Вычислено %: Р 16,12

Выход 5,2 г, или 42% от теории. Полученный эфир — бесцветная, подвижная, не смачивающая стекло жидкость, с неприятным запахом фосфинов.

9. Моно-н.октиловый эфир этилфосфинистой кислоты. Был получен из 6,5 г этилдихлорфосфина и 16 г октилового спирта. При перегонке продуктов реакции получены:

Фр. I, т. кип. 63—70° при 9 мм
Фр. II, т. кип. до 100° при 1,5 мм
Фр. III, т. кип. 100—107° при 1,5 мм
Остаток 0,6 г

При вторичной разгонке в вакууме получен моно-н.октиловый эфир этилфосфинистой кислоты со следующими константами: т. кип. 102—103° при 1 мм; d_4^{20} 0,9320; n_D^{20} 1,4440; найдено MR_D 58,79; вычислено для $C_{10}H_{23}O_2P$ MR_D 57,50.

Найдено %: P 15,61; 15,55
$C_{10}H_{23}O_2P$. Вычислено %: P 13,4

Выход 5,3 г, или 52,1% от теории. Полученный эфир — бесцветная, подвижная жидкость с неприятным запахом.

10. Моно-н.нониловый эфир этилфосфинистой кислоты. Был получен из 11,5 г этилдихлорфосфина и 25,5 г н.нонилового спирта. При перегонке продуктов реакции получены:

Фр. I, 64—120° при 3,5 мм
Фр. II, 120—125° при 3,5 мм; 12 г
Остаток 2,5 г

При вторичной разгонке был выделен моно-н.нониловый эфир со следующими константами: т. кип. 122—123° при 4 мм; d_4^{20} 0,9230; n_D^{20} 1,4431; найдено MR_D 63,32; вычислено для $C_{11}H_{25}O_2P$ MR_D 62,12.

Найдено %: P 13,78; 13,82
$C_{11}H_{25}O_2P$. Вычислено %: P 14,08

Выход 6,9 г. или 59% от теории. Полученный эфир — бесцветная, подвижная, не смачивающая стекло жидкость с неприятным запахом.

11. Моно-н.дециловый эфир этилфосфинистой кислоты. Был получен из 9,3 г этилдихлорфосфина и 22,5 г децилового спирта. При перегонке продуктов реакции получены:

Фр. I, т. кип. 75—127° при 3 мм; 11,6 г
Фр. II, т. кип. 127—129° при 3 мм; }
Фр. III, т. кип. 129—133° при 3 мм; } 11,2 г
Остаток 1,7 г

При вторичной разгонке получен моно-н.дециловый эфир этилфосфинистой кислоты со следующими константами: т. кип. 129—130° при 1,5 мм; d_4^{20} 0,9296; n_D^{20} 1,4458; найдено MR_D 67,19; вычислено для $C_{12}H_{27}O_2P$; MR_D 66,74.

Найдено %: P 13,4; 13,45
$C_{12}H_{27}O_2P$. Вычислено %: P 13,22

Выход 8,2 г, или 49,1% от теории. Моно-н.дециловый эфир — бесцветная подвижная жидкость с неприятным запахом.

ВЫВОДЫ

1. Действием спиртов на этилдихлорфосфин синтезированы неполные эфиры этилфосфинистой кислоты.
2. Получены метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый и дециловый эфиры этилфосфинистой кислоты.

Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Becker, Ber. **30**, 1003 (1897).
2. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ **2**, 371 (1932).
3. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, ДАН **73**, 2, 327 (1950); А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, ЖОХ **21**, 382 (1951); А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, ЖОХ **10**, 1837 (1951).
4. В. С. Абрамов, ДАН **73**, 3, 487 (1950).
5. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН **54**, 9, 795 (1946); Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН **55**, 1, 31 (1947); Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН **72**, 4, 695 (1950).
6. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, ДАН **83**, 4, 581 (1952).
7. Н. Левитский, ЖРФХО **35**, 215 (1903).
8. P. Nylen, Studien über organische Phosphorverbindungen, Upsala, 1930.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

В. М. РОДИОНОВ и Н. Н. БЕЗИНГЕР

РЕАКЦИЯ КУРЦИУСА В РЯДУ β-АМИНОКИСЛОТ

Большое значение при изучении различных превращений β-аминокислот имеет легкость их перехода в различные гетероциклические соединения. В настоящее время в нашей лаборатории изучены методы превращения β-аминокислот в тетра- и гексагидропроизводные пиримидины и в соединения имидазолового ряда и начато изучение синтезов хинолиновых производных N-арил (через β-аминокислоты).

Исключительный интерес вызывает переход β-аминокислот в замещенные глиоксалидоны, так как некоторые из этих соединений, на основании предварительных исследований, обладают биотинным действием. Так, синтезированный Зворыкиной [1] 5-н.гексилглиоксалидон (I), очень похожий по строению на дестиобиотин (II), по данным Мейселя [2], мало чем отличается от последнего по биологической активности:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HN & & NH \\ | & & | \\ HC & - & CH_2 \\ | & & \\ (CH_2)_5 & & \\ | & & \\ CH_3 & & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & CO & \\ HN & & NH \\ | & & | \\ HC & - & CH-CH_3 \\ | & & \\ (CH_2)_5 & & \\ | & & \\ COOH & & \end{array}$$

(I) (II)

Гексилглиоксалидон был получен по реакции Гофмана при взаимодействии амида N-бензоил-β-аминопеларгоновой кислоты с гипобромитом натрия. Работами Зворыкиной было безупречно показано, что с амидами ацилированных β-аминокислот реакция Гофмана проходит через стадию изоцианового эфира, претерпевающего внутримолекулярную перегруппировку с образованием циклических уретанов, содержащих ацильную группу:

$$\begin{array}{l} RCH-NH-COC_6H_5 \\ \\ CH_2-CONH_2 \\ \quad (III) \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{l} RCH-NH-COC_6H_5 \\ \ | \\ CH_2NCO \end{array}\right] \rightarrow \begin{array}{l} RCH-N-COC_6H_5 \\ \ | \qquad\quad \diagdown CO \\ CH_2-NH \diagup \\ \quad (V) \end{array}$$

(IV)

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{l} RCH-NH \\ \ | \qquad\quad \diagdown CO \\ CH_2-NH \diagup \\ \quad (I) \end{array}$$

Механизм этой реакции был проверен на амидах ацилированных β-аминокислот, и во всех случаях удалось его подтвердить выделением ацилированных производных глиоксалидона (V) [3]. Получение последнего очень зависит от температуры реакции и от количества щелочи. При

повышении температуры и увеличения количества щелочи облегчается гидролиз вещества (V) в (I) и ацилированный глиоксалидон не может быть выделен, что и имело место в более старых работах с амидами β-аминокислот.

Хотя установленный механизм реакции образования ацильных производных глиоксалидона не вызывает никаких сомнений, однако было очень интересно для синтеза этих соединений применить реакцию Курциуса, так как в этом случае приготовление изоциановых эфиров могло бы идти через азиды, выделяемые в индивидуальном виде. При нагревании ацилированных азидов в органическом растворителе в отсутствие щелочи не может происходить отщепления ацильной группы и выход ацилированных глиоксалидонов должен быть значительно более высоким, чем при реакции Гофмана, проводимой в щелочной среде, т. е. с неизбежным частичным или полным отщеплением ацильной группы. Сделанное предположение полностью оправдалось, и был разработан способ синтеза ацилированных глиоксалидонов.

В качестве объектов исследования нами были выбраны: β-фенил-β-(N-бензоил)-аланин, β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланин и β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланин. Как известно, реакция Курциуса проходит через следующие этапы: гидразид, азид, изоциановый эфир и соответствующий амин. В нашем случае образующийся изоциановый эфир претерпевал внутримолекулярную перегруппировку и переходил в ацилированный глиоксалидон:

$$RCH\,(NHCOC_6H_5)\,CH_2 - COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2NNH_2} RCH\,(NHCOC_6H_5)\,CH_2 - CONHNH_2$$

$$\xrightarrow{HONO} RCH\,(NHCOC_6H_5)\,CH_2CON_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH\,(NHCOC_6H_5)\,CH_2 - NCO \rightarrow \begin{array}{l} RCH - NCOC_6H_5 \\ \,|\qquad\quad \diagdown \\ \,|\qquad\qquad CO \\ \,|\qquad\quad \diagup \\ CH_2 - NH \end{array}$$

Для получения гидразидов были взяты эфиры N-бензоилированных β-аминокислот. Образование гидразидов проходит с выходом 70—80% при кипячении эфира кислоты с небольшим избытком гидразингидрата. Исключение составляет эфир β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина, для которого необходимо прибавление трехкратного молярного избытка гидразингидрата, иначе реакция не идет и эфир выделяется в неизменном виде. Очень интересно наблюдение, что при действии большого избытка гидразингидрата на эфир 3-нитрофенил-β-(N-бензоил)-аланина происходит одновременное восстановление нитрогруппы и образуется с хорошим выходом гидразид β-(3-аминофенил)-β-(N-бензоил)-аланина.

Для получения азидов были испробованы два способа: через гидразид с последующей обработкой окислами азота или нитритом и через конденсацию хлорангидрида кислоты с азидом натрия. Предпочтение было отдано первому, так как азиды через гидразиды получались с выходами 90—95% от теории и могли легко быть выделены в чистом состоянии. Конденсация хлорангидридов кислот проходила медленно и выходы очень колебались. Возможно, что эта неудача объясняется недостаточной чистотой примененного нами азида натрия.

При попытке превратить азиды в уретаны было показано, что только азид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина при нагревании с абсолютным спиртом дает соответствующий уретан. Азиды β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина и β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина уретанов не образуют, а происходит замыкание пятичленного кольца с образованием 4-арил-3-N-бензоилглиоксалидонов. Образование имидазольного производного идет, как правило, с количественным выходом.

Все перечисленные азиды образуют имидазольные производные при нагревании с абсолютным бензолом, У β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина и β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина легкость замыкания настолько велика, что при кипячении их с абсолютным спиртом образуются не соответствующие уретаны, а производные глиоксалидона.

При омылении 4-арил-3-N-бензоилглиоксалидонов соляной кислотой легко происходит разрыв кольца с выделением двуокиси углерода, отщеплением бензойной кислоты и образованием соответствующего арилэтилендиамина. При омылении 10%-ным раствором щелочи при температуре 80° очень легко отщепляется бензоильная группа и образуется 4-арилглиоксалидон. Следует отметить, что бензоильная группа у свободных β-аминокислот, а также у их гидразидов связана очень прочно. Так, при нагревании гидразидов β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина и β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина с 10%-ным раствором щелочи в течение многих часов отщепления бензоильной группы не наблюдается. То же относится, как уже выше указывалось, и к амидам N-бензоилированных β-аминокислот. Таким образом, было показано, что при проведении перегруппировки азидов N-бензоилированных β-аминокислот, по Курциусу, в наших условиях вместо изоциановых эфиров очень легко образуются пятичленные кольца, производные имидазола. Замыкание происходит чрезвычайно легко при простом нагревании в безводном растворителе (бензол, абсолютный спирт).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидразид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина. 15 г этилового эфира β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина [4] растворяют в 100 мл 80%-ного спирта; раствор помещают в двухгорлую колбу с обратным холодильником и капельной воронкой. Колбу погружают в водяную баню и нагревают содержимое ее до кипения. К кипящему раствору по каплям прибавляют раствор 3,5 г гидразингидрата в 10 мл воды. По прибавлении всего гидразингидрата реакционную смесь продолжают нагревать на кипящей водяной бане 4 часа. По охлаждении раствора из него выпадают белые шелковистые кристаллы гидразида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина; отсасывают, промывают водой, спиртом и сушат. От маточника отгоняют приблизительно половину спирта и по охлаждении выделяют дополнительную порцию гидразида. Гидразид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина перекристаллизовывают из этилового спирта; т. кип. 212—213°; выход 11,7 г, или 82% от теории, считая на взятый в реакцию эфир β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина.

Найдено %:	C 67,70 67,73;	H 5,59; 5,62;	N 14,92; 14,70
$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Вычислено %:	C 67,82;	H 5,69;	N 14,84

Гидразид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина восстанавливает на холоду аммиачный раствор серебра, при нагревании — раствор Фелинга. При нагревании с ацетоном и со спиртовым раствором бензальдегида он дает высокоплавящиеся продукты конденсации:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - CH_2CONHN = C(CH_3)_2 \\ \quad | \\ \quad NHCOC_6H_5 \end{array}$$

т. пл. 221°

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - CH_2CONHN = CH - C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad NHCOC_6H_5 \end{array}$$

т. пл. 233°

Гидразид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина — вещество, трудно растворимое, что весьма затрудняет получение из него азида обычным спосо-

бом. Казалось, что солянокислая соль его буде отбладать большой растворимостью, поэтому была предпринята попытка ее получения.

Хлоргидрат гидразида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина. 4 г гидразида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина растирают в ступке с 6 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19). Кашицу оставляют на несколько дней в эксикаторе над H_2SO_4 и щелочью. Хлоргидрат гидразида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина перекристаллизовывают из спирта; т. пл. 240°; выход 4,3 г, или 95,5% от теории. Хлоргидрат хорошо растворяется в спирте и горячей воде. Однако при охлаждении водных растворов он почти полностью выпадает, что делает эти растворы мало пригодными для получения азида.

	Найдено %:	C 59,96; 60,11;	H 5,34; 5,34;	N 13,00; 13,05
$C_{16}H_{18}O_2N_3Cl$	Вычислено %:	C 60,07;	H 5,67;	N 13,15

Азид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина был получен двумя способами: из гидразида и из хлорангидрида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина.

а) Получение азида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина из гидразида. Из всех известных способов превращения гидразидов в азиды нам наиболее удобным показалось действие газообразного N_2O_3. Как упоминалось выше, гидразид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина — вещество, трудно растворимое вообще и особенно в воде, даже подкисленной. Для растворения нескольких граммов гидразида требуются очень большие объемы воды, с которыми трудно работать. Необходмый N_2O_3 получался при прибавлении HNO_3 к крахмалу.

5 г гидразида β-фенил-β-(N-бензол)-аланина тщательно растирают в ступке с 70 мл воды. Образовавшуюся кашицу переносят в колбу Эрленмейера и погружают в ледяную баню. Когда температура кашицы снизится до 0°, начинают пропускать равномерный ток N_2O_3 (вернее, смеси равновалентных количеств NO и NO_2), следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше +3°. Смесь постоянно и энергично перемешивают. Реакция заканчивается за 15—25 мин. О конце ее весьма точно можно судить по характерному изменению внешнего вида осадка. Если первоначально в колбе была однородная масса, то к концу реакции осадок собирается комочками и приобретает слегка вязкую консистенцию. По окончании реакции азид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина извлекают эфиром. Обычно все твердое вещество при этом переходит в раствор. Если же часть его остается нерастворившейся, значит прореагировал не весь гидразид; его можно собрать и вновь использовать.

Эфирный раствор азида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина промывают несколько раз 3%-ным раствором $NaHCO_3$, затем водой и сушат $CaCl_2$. Высушенный раствор отфильтровывают от $CaCl_2$ и переносят в плотно закрывающийся сосуд с двумя отводными трубками. Сосуд помещают в водяную баню, нагретую до 23—25°. Через раствор продувают струю сухого воздуха (сушат, пропуская через концентрированную H_2SO_4). По испарении всего эфира в сосуде остается белое порошкообразное вещество—азид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина.

Азид перекристаллизовывают из сухого хлороформа, растворяя его на холоду, а затем частично испаряя растворитель. Остаются бестящие кристаллы, которые разлагаются при 74°. Выход 4,9 г, или 93,4% от теории. Азид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина легко растворяется на холоду в спирте, эфире, хлороформе.

б) Получение азида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина из хлорангидрида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина и NaN_3. 5 г сухого β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина нагревают с избытком (4 мл) хлористого тионила в колбе с обратным холодильником на водяной бане при 40—43°. Нагревание продолжают до прекращения выделения из реакционной массы пузырьков HCl (3 часа) и еще 1 час — всего 4 часа. Избыток хлористого тионила отгоняют

в вакууме. В колбе остается коричневая тягучая масса с резким запахом. При растирании с абсолютным эфиром она закристаллизовывается, образуя бледно желтый порошок. Хлорангидрид β-фенилβ-(N-бензоил)-аланина подробно исследован не был из-за трудности очистки. Была определена лишь температура плавления неочищенного продукта, 166—168°.

Полученный хлорангидрид β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина переносят в колбу Эрленмейера, добавляют асболютного эфира до общего объема 150 мл, прибавляют 1,4 г NaN_3 (1,17 моля) и ставят на механическую трясучку на 50 час. Затем эфирный раствор отделяют от осадка, состоящего из непрореагировавшего хлорангидрида кислоты, NaN_3 и NaCl, и испаряют током сухого воздуха. Сосуд с эфирным раствором при этом погружают в водяную баню с температурой 23—25°. По испарении всего эфира в сосуде остается желтоватое порошкообразное вещество, по свойствам идентичное с азидом, полученным из гидразида. Выход 1,6 г, или 29,2% от теории, считая на взятый β-фенил-β-(N-бензоил)-аланин. Температура разложения 74°.

Получение уретана из азида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина. К 2 г азида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина приливают 50 мл абсолютного спирта и нагревают в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане 3 часа. Во время нагревания наблюдается энергичное выделение газа (азот). По окончании реакции раствор упаривают досуха. В чашке остается светлокоричневое масло, которое быстро закристаллизовывается при охлаждении и растирании. Этиловый эфир β-фенил-β-(N-бензоил)-этилкарбаминовой кислоты перекристаллизовывают из водного спирта. Выход 1,68 г, или 78% от теории; т. пл. 163,5°. Уретан растворим в спирте, хлороформе, ацетоне, уксусной кислоте.

	Найдено %:	C 69,39; 69,20;	H 6,14; 6,17;	N 8,93; 8,82
$C_{18}H_{20}O_3N_2$.	Вычислено %:	C 69,22;	H 6,45;	N 8,97

Получение 4-фенил-3-N-бензоил глиоксалидона из азида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина. 5,2 г азида β-фенил-β-(N-бензоил)-аланина помещают в колбу, туда же приливают 80 мл абсолютного бензола и нагревают с обратным холодильником на водяной бане так, чтобы раствор кипел. Происходит энергичное выделение азота. По окончании выделения азота нагревание продолжают еще один час (всего 1 час 30 мин.). Раствор охлаждают, выпавший 4-фенил-3-N-бензоилглиоксалидон отфильтровывают. Перекристаллизацией его из этилового спирта получают мелкие блестящие иголочки.

	Найдено %:	C 72,20; 72,04;	H 5,37; 5,50;	N 10,63; 10,66
$C_{16}H_{14}O_2N_2$.	Вычислено %:	C 72,16;	H 5,30;	N 10,52

Омыление 4-фенил-3-N-бензоилглиоксалидона 10%-ным раствором KOH. 2,7 г 4-фенил-3-N-бензоилглиоксалидона смешивают с 20 мл 10%-ного раствора KOH и греют на водяной бане при температуре 80° 1 час 30 мин. В реакционной смеси все время остается твердое вещество; по окончании нагревания его отфильтровывают от еще горячего раствора, промывают водой, затем спиртом, сушат. Перекристаллизовывают из 96%-ного спирта, выпадает легкий ватообразный осадок. Температура плавления его 239,5°. Выход 0,7 г. По данным анализа вещество, вероятно, является симметричной диалкилированной мочевиной, но более подробного исследования его природы проведено не было:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CH - CH_2NHCONHCH_2CH - C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ NHCOC_6H_5 \qquad\qquad NHCOC_6H_5 \end{array}$$

	Найдено %:	C 73,54; 73,36;	H 5,91; 6,10;	N 11,16; 11,15
$C_{31}H_{30}O_3N_4$.	Вычислено %:	C 73,94;	H 5,97;	N 11,06

По охлаждении щелочного фильтрата из него выделилось вещество в виде блестящих пластинок, его отфильтровывают, промывают водой, спиртом и сушат. Перекристаллизовывают из этилового спирта. Получают вещество с т. пл. 162—163°; выход 0,2 г. Смешанная проба с препаратом 4-фенилглиоксалидона не дала понижения температуры плавления.

Получение β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина. 31 г β-(3-нитрофенил)-β-аланина растворяют в 120 мл 10%-ного раствора NaOH, охлаждают до 0° и при перемешивании прибавляют по каплям 15,4 г хлористого бензоила, следя, чтобы температура раствора не поднималась выше +10°. После прибавления всего хлористого бензоила перемешивание продолжают еще 1 час. Затем раствор подкисляют HCl (1 : 3) до кислой реакции на конго. При подкислении выпадает β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланин в виде вязкой массы, которая довольно быстро закристаллизовывается; ее извлекают из раствора, измельчают и несколько раз кипятят с 70—100 мл воды для удаления основной массы бензойной кислоты. β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланин перекристаллизовывают из метилового спирта. Температура плавления полученного вещества 204—205°; выход 24,5 г, или 78% от теории, считая на взятую в реакцию β-аминокислоту.

Найдено %: N 8,98; 8,90
$C_{16}H_{14}O_5N_2$. Вычислено %: N 8,91

Получение этилового эфира β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина. К 200 мл 96%-ного этилового спирта осторожно приливают 12 мл концентрированной H_2SO_4 и прибавляют 21 г β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина. Смесь нагревают на водяной бане в колбе с обратным холодильником 7 час. Весь β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланин почти сразу переходит в раствор. По окончании реакции раствор охлаждают, из него выделяется этиловый эфир β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина в форме больших прозрачных игл; его отсасывают, промывают небольшим количеством охлажденного спирта, сушат. К фильтрату при охлаждении и перемешивании добавляют равный объем воды — выделяется дополнительное количество этилового эфира β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина. Для анализа перекристаллизовывают из 70%-ного этилового спирта; т. пл. 110—110,5°; выход 21,0 г, или 92% от теории, считая на β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланин.

Найдено %: N 8,36; 8,20
$C_{18}H_{18}O_5N_2$. Вычислено %: N 8,18

Получение гидразида β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина. Гидразид β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина был получен при нагревании этилового эфира β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина с небольшим избытком гидразингидрата в 70%-ном этиловом спирте. Если реакцию проводить в 96%-ном этиловом спирте, беря малый избыток гидразингидрата, то выход гидразина заметно понижается — до 42% вместо 70—74%. При применении большого избытка гидразингидрата идет одновременно восстановление NO_2-группы и в результате реакции получается смесь гидразидов β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина и β-(3-аминофенил)-β-(N-бензоил)-аланина, разделить которую простой перекристаллизацией трудно.

Если реакцию вести без растворителя, нагревая смесь гидразингидрата (в избытке) и этилового эфира β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина, то образуется исключительно гидразид β-(3-аминофенил)-β-(N-бензоил)-аланина.

17,1 г (0,05 мол.) этилового эфира β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина растворяют при нагревании в 200 мл 70%-ного этилового спирта, прибавляют 4 г (0,08 мол.) гидразингидрата и греют в колбе с обратным

холодильником на кипящей водяной бане 5 час. По охлаждении раствора выпадает гидразид в виде белого ватообразного осадка; его отсасывают, промывают спиртом и сушат. От фильтрата отгоняют приблизительно половину спирта и по охлаждении выделяют дополнительную порцию гидразида. Гидразид β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина может быть перекристаллизован из этилового или метилового спирта; т. пл. 226—227°. Выход 11,5 г, или 70% от теории, считая на взятый в реакцию этиловый эфир β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина.

Найдено %: C 58,27; 58,75; H 4,72; 5,14; N 17,06; 16,94
$C_{16}H_{16}O_4N_4$. Вычислено %: C 58,52; H 4,92 N 17,06

Гидразид β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина легко растворяется в кислотах (CH_3COOH, HCl); при нагревании — в спирте; совершенно не растворим в воде. Он легко восстанавливает при нагревании аммиачный раствор окиси серебра и раствор Фелинга.

Получение гидразида β-(3-аминофенил)-β-(N-бензоил)-аланина. В эрленмейеровскую колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 4,5 г (0,09 мол.) гидразингидрата, нагревают его до кипения и маленькими порциями прибавляют 3,4 г этилового эфира β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина. Каждую следующую порцию прибавляют только после полного растворения предыдущей. После прибавления всего эфира кипячение раствора продолжают еще 2 часа, затем его охлаждают. Раствор застывает в густую желтоватую кашицу. Осадок отсасывают, многократно промывают на фильтре водой, сушат. β-(3-аминофенил)-β-(N-бензоил)-аланин перекристаллизовывают из этилового спирта. Температура плавления его 205°; выход 2 г, или 67,2% от теории, считая на взятый в реакцию этиловый эфир β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина.

Найдено %: C 67,56; 67,40; H 6,10; 6,12; N 18,84; 18,72
$C_{16}H_{18}O_2N_4$.—Вычислено %: C 67,45; H 6,08; N 18,78

Получене азида β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина. К 2 г гидразида β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина приливают 400 мл воды и нагревают до кипения. Большая часть гидразида растворяется, а остаток растворяется при прибавлении к еще горячему раствору 20 мл концентрированной HCl. Раствор охлаждают, отфильтровывают от мути и помещают в ледяную баню. Когда температура раствора снизится до 0°, к нему при энергичном размешивании быстро приливают раствор 0,42 г $NaNO_2$ в 5 мл воды. Моментально выпадает белый хлопьевидный осадок азида; его быстро отсасывают, промывают на фильтре холодной водой, тщательно отжимают на пористой пластинке и сушат в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4.

Азид β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина перекристаллизовывают из хлороформа, растворяя его на холоду и испаряя растворитель. В чашке остается небольшое количество кристаллов и сиропообразная жидкость. Для полного удаления растворителя чашку помещают в вакуум-эксикатор на 1—2 часа. Азид β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина остается в виде блестящих желтоватых кристалликов. Температура разложения его 60°. Выход азида колеблется от 90 до 95% от теории, считая на взятый в реакцию гидразид.

Попытка извлекать азид β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина из раствора после прибавления $NaNO_2$ эфиром или хлороформом не привела к нужным результатам. Азид довольно хорошо растворяется в этих растворителях, но выделить его обратно, как таковой, не удается. Во время стояния раствора над $CaCl_2$ происходит, очевидно, отщепление азота и перегруппировка азида в 4-(3-нитрофенил)-3-N-бензоилглиоксалидон-2.

Получение 4-(3-нитрофенил)-3-N-бензоилглиоксалидона-2. 2 г азида β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина кипятят в колбе с обратным хо-

лодильником с 75 мл сухого бензола. В начале нагревания азид приобретает вязкую консистенцию и расплывается по поверхности бензола. Происходит энергичное выделение азота. Постепенно тягучая масса опять затвердевает, что и служит признаком конца реакции. Нагревание продолжают еще 30 мин. (всего 2 часа), раствор охлаждают и 4-(3-нитрофенил)-3-N-бензоилглиоксалидон отфильтровывают. Перекристаллизовывают его из смеси 5 ч. этилового спирта и 1 ч. уксусной кислоты; выпадают мелкие блестящие листочки с т. пл. 233,5—234,5°; выход 1,75 г, или 96% от теории.

Найдено %: C 61,50; 61,68; H 4,26; 4,31; N 13,51; 13,45
$C_{16}H_{13}O_4N_3$. Вычислено %: C 61,72 H 4,21 N 13,49

4-(3-нитрофенил)-3-N-бензоилглиоксалидон может быть получен при кипячении азида с водой или со спиртом. Даже при кипячении азида β-(3-нитрофенил)-β-(N-бензоил)-аланина с абсолютным спиртом образуется не уретан, как следовало бы ожидать, а 4-(3-нитрофенил)-3-N-бензоилглиоксалидон с выходом 85—90%.

Получение 4-(3-нитрофенил)-глиоксалидона-2. 2 г 4-(3-нитрофенил)-3-N-бензоилглиоксалидона смешивают с 50 мл 10%-ного раствора KOH и греют в колбе на водяной бане при температуре 80—85° 1 час. 4-(3-нитрофенил)-3-N-бензоилглиоксалидон к концу этого времени полностью переходит в раствор. Раствор горячим отфильтровывают от оставшейся в растворе мути и охлаждают. Выпадает 4-(3-нитрофенил)-глиоксалидон-2 в виде желтого порошкообразного осадка; его отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из метилового спирта; т. пл. 179°.

Найдено %: C 52,21; 52,25; H 4,45; 4,42; N 20,40; 20,40
$C_9H_9O_3N_3$. Вычислено %: C 52,17; H 4,38; N 20,32

При подкислении щелочного фильтрата HCl (1 : 3) было выделено 0,7 г бензойной кислоты.

Получение этилового эфира β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина. 10 г β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина растворяют в 100 мл 96%-ного этилового спирта и добавляют 6 мл концентрированной H_2SO_4. Смесь нагревают в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане 7 час. По охлаждении раствора к нему добавляют равный объем воды; этиловый эфир β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина выделяется в виде желтого масла, которое почти моментально закристаллизовывается; его отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этилового спирта; т. пл. 130,5—131°; выход 8,95 г, или 82% от теории, считая на взятый в реакцию β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланин.

Найдено %: N 4,26; 4,08
$C_{19}H_{19}O_5N$. Вычислено %: N 4,10

Получение гидразина β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина. 8 г этилового эфира β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина растворяют при нагревании в 100 мл 96%-ного спирта, прибавляют 3,57 г (трехкратный избыток) гидразингидрата и греют на водяной бане в колбе с обратным холодильником 8 час. По охлаждении раствора из него выпадает гидразид β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина в виде блестящих тонких игл; его отфильтровывают, промывают спиртом, сушат. От фильтрата отгоняют приблизительно 2/3 спирта и по охлаждении оставшегося раствора выделяют дополнительную порцию гидразида. Гидразид β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина перекристаллизовывают из этилового спирта; т. пл. 224—225°; выход 6,9 г, или 90% от теории, считая на взятый в реакцию эфир.

Найдено %: C 62,61; 62,34; H 5,21; 5,17; N 12,91; 12,83
$C_{17}H_{17}O_4N_3$. Вычислено %: C 62,37; H 5,25; N 12,84

Гидразид β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина на холоду восстанавливает аммиачный раствор окиси серебра и при нагревании — раствор Фелинга.

Получение азида β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина. К 5 г гидразида β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина приливают 400 мл кипящей воды и 15 мл концентрированной HCl. Раствор охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают от выделившейся мути и вновь охлаждают до 0°. Затем к нему быстро, при энергичном размешивании, прибавляют раствор 1,1 г $NaNO_2$ в 5 мл воды. Азид β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина выпадает моментально в виде белых плотных хлопьев; его быстро отсасывают, промывают ледяной водой и сушат на пористой пластинке, а затем в вакуум-эксикаторе. Температура разложения 50—51°; выход 4,38 г, или 85% от теории, считая на взятый в реакцию гидразид.

Получение 4-пиперонил-3-N-бензоилглиоксалидона-2. 2 г азида β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланина нагревают в 80 мл абсолютного бензола в колбе с обратным холодильником на водяной бане при температуре кипения бензола. При температуре бани около 60° начинается бурное выделение азота. Нагревание продолжают до прекращения выделения азота (1 час 30 мин.). Раствор охлаждают, выпавший 4-пиперонил-3-N-бензоилглиоксалидон отфильтровывают. Перекристаллизовывают его из бутилового спирта; т. пл. 241°; выход 1,8 г, или 98% от теории.

Найдено %: C 65,86; 65,91; H 4,65; 4,50; N 9,10; 8,96
$C_{17}H_{14}O_4N_2$. Вычислено %: C 65,80; H 4,55; N 9,04

4-Пиперонил-3-N-бензоилглиоксалидон образуется также при нагревании азида β-апиперонил-β-(N-бензоил)-аланина с водой, с выходом 35—40%, а также и при нагревании со спиртом.

Омыление 4-пиперонил-3-N-бензоилглиоксалидона 10%-ным раствором KOH. 2 г 4-пиперонил-3-N-бензоилглиоксалидона смешивают с 40 мл 10%-ного раствора KOH и греют на кипящей водяной бане 1 час. В растворе все время остается значительное количество твердого вещества. По окончании нагревания его отфильтровывают от горячего раствора, промывают водой, сушат. 4-Пиперонилглиоксалидон перекристаллизовывают из разбавленного спирта (1 ч. спирта плюс 3 ч. воды). Температура плавления его 207°. По охлаждении щелочного раствора было выделено дополнительное количество 4-пиперонилглиоксалидона. Выход 1,24 г, или 93,2% от теории. При подкислении щелочного раствора было выделено 0,7 г бензойной кислоты.

Найдено %: C 58,16; 58,20; H 6,92; 6,90; N 13,60; 13,64
$C_{16}H_{10}O_3N_2$. Вычислено %: C 58,24; H 6,84; N 13,58

ВЫВОДЫ

1. Разработан общий способ получения с хорошим выходом N-бензоилированных производных глиоксалидона из эфиров N-бензоилированных β-аминокислот по реакции Курциуса.

2. Реакция проведена с N-бензоильными производными β-фенил-β-аланина, β-(3-нитрофенил)-β-аланина и с β-пиперонил-β-(N-бензоил)-аланином.

3. Найдено, что этиловый эфир β-(3-нитрофенил)-N-бензоил-β-аланина с избытком гидразингидрата дает гидразид β-(3-аминофенил)-N-бензоил-β-аланина, т. е. реакция сопровождается восстановлением нитрогруппы.

Поступило
25. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 216 (1943).
2. М. Н. Мейсель, Биохимия 14, 361 (1949).
3. В. М. Родионов и В. В. Киселева, ЖОХ 18, 1906 (1948); В. М. Родионов и Б. И. Куртев, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 113 (1952); там же № 2, (1952); В. М. Родионов и Т. С. Киселева, Изв. АН СССР, ОХН № 2, стр. 278 (1952).
4. В. М. Родионов и Н. Н. Безингер, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 696 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

К. Т. ПОРОШИН

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ «БИУРЕТОВЫЕ» КОМПЛЕКСЫ БЕЛКА

Для изучения структуры белка все больше приобретают значение исследования в области металлоорганических «биуретовых» комплексов. Работы советских исследователей [1] за последние годы по изучению медных комплексов амидов и аминокислот, «биуретовых» металлоорганических комплексов амидинов и пептидов позволили установить характерные свойства, а также сделать выводы о строении этих комплексов. Изучением «биуретовых» комплексов белков занимались Гаврилов, Парадашвили и Говоров [2], Иессерер [3], Плехан [4] и др. Однако основным недостатком исследования в области металлоорганических «биуретовых» комплексов белков явилось то обстоятельство, что для изучения брались случайные препараты белка, без какой-либо химической или физико-химической их характеристики.

В нашем исследовании ставилась задача спектрофотометрически исследовать медные «биуретовые» комплексы некоторых белков. В качестве объектов исследования были взяты: казеин по Гаммерстену, глицинин (белок из семян сои), легумин (белок из семян гороха), желатина. Кроме того, нами были специально приготовлены белковые препараты в виде так называемых «протокислот», выделенные из объектов растительного и животного происхождения по известному методу Перова [5]. К таким белкам относились казеиновая и фибриновая кислоты, а также препараты, выделенные из семян гороха и овса.

Характеристика препаратов белков, полученных в виде протокислот, дается в табл. 1.

Таблица 1

Химическая и физико-химическая характеристика белковых препаратов

Показатели	Наименование белковых препаратов			
	казеин	фибрин	овес	горох
Число титрования	8,35	9,3	8,09	9,10
Рефракция	1,3350	1,3348	1,3350	1,3346
Вязкость	1,30	1,53	1,40	1,71
Поверхностное натяжение	0,80	0,90	0,78	0,85
Электропроводность $K \cdot 10^{-5}$	48,25	47,07	55,00	58,48
Удельное вращение	—95°	—85°	—82°	—91,50°
Азот аминный (в % к навеске белка)	0,32	0,37	0,42	0,35
Общий азот (в % к навеске белка)	15,60	15,20	15,71	15,60
Азот амидный (в % к навеске белка)	1,62	1,75	1,80	1,90
Азот оснований (в % к навеске белка)	3,19	3,45	3,60	3,50
Азот моноаминокислот (в % к навеске белка)	10,25	10,79	10,22	9,85

Примечание. Для физико-химических измерений использовались 1%-ные растворы белка в едком натре. Количество щелочи, необходимое для полного перевода белка в протеинат, бралось в эквивалентном отношении к препарату, что определялось, исходя из числа титрования. Для определения удельного вращения применялись 1%-ные растворы белка в 0,1 *N* щелочи. Измерения выполнялись при 18°.

Методика приготовления растворов «биуретовых» медных комплексов белка сводилась к следующему. К навеске белкового препарата в 200 мг прибавлялось 100 мл 3%-ного едкого натра. После растворения белка к щелочному раствору небольшими порциями, при энергичном встряхивании, вносилась 0,25 *М* уксуснокислая медь до появления неисчезающих хлопьев гидрата окиси меди. По истечении одного часа осадок гидрата окиси меди отцентрифугировался и окрашенный раствор медного «биуретового» комплекса поступал на спектрофотометрическое исследование. Для снятия спектрофотометрических кривых применялся спектрофотометр Кёниг-Мартенса. Результаты спектрофотометрических наблюдений над растворами медных «биуретовых» комплексов казеина Гиммерстена, глицинина, легумина и желатины сведены в табл. 2.

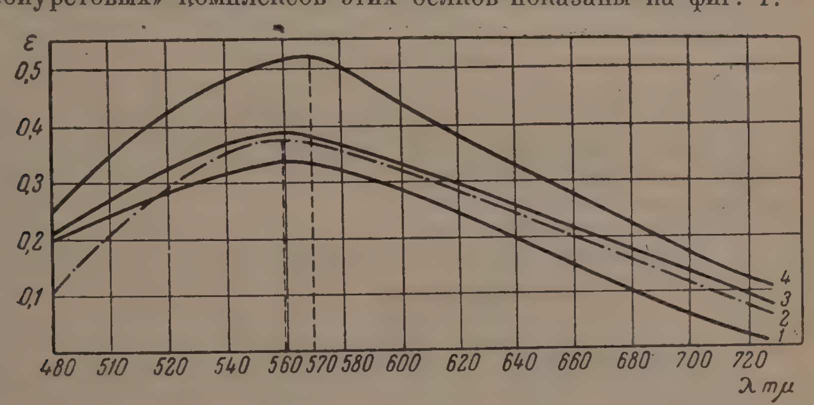
Таблица 2

Значение ε* для растворов медного «биуретового» комплекса белков

Длина волны в mμ	Казеин Гаммерстена	Глицинин	Легумин	Желатина
480	0,1120	0,2275	0,2130	0,2512
505	0,2315	0,2750	0,2520	0,3620
530	0,3250	0,3470	0,2980	0,4553
550	0,3760	0,3830	0,3310	0,5020
560	**0,3880**	**0,3935**	**0,3487**	0,5120
570	0,3712	0,3765	0,3312	**0,5329**
580	0,3507	0,3620	0,2768	0,5005
610	0,3015	0,3245	0,2315	0,4112
630	0,2610	0,2753	0,2248	0,3528
690	0,1468	0,1674	0,0870	0,0201
630	0,0685	0,0735	0,0129	0,0120

* ε — значение величины поглощения света.

Спектрофотометрические кривые поглощения света растворами медных «биуретовых» комплексов этих белков показаны на фиг. 1.



Фиг. 1. Спектрофотометрические кривые поглощения света растворами медных «биуретовых» комплексов белков

1 — легумин; *2* — казеин по Гаммерстену; *3* — глицинин; *4* — желатина

Как видно из цифр, приведенных в табл. 2, и кривых спектров поглощения (фиг. 1), все эти белки, за исключением желатины, имеют один максимум поглощения на длине волны 560 mμ. Желатина имеет максимум, сдвинутый в сторону большей длины световых волн, 570 mμ. Характерна для этих препаратов различная интенсивность поглощения света, что указывает на разнообразие в построении медного «биуретового» комплекса с отдельными компонентами белковой макромолекулы. Характер кривых

для каждого из этих белков также отличен. Наклон кривых на участке 480—550 mμ характеризует различие в количественном содержании тех частей в белковой макромолекуле, которые образуют с медью так называемые «красные биуретовые» комплексы. В подтверждение этого было установлено при помощи разработанного нами [6] метода дифференцированной спектрофотометрии соотношение количеств меди, необходимых для образования «красного» и «фиолетового» комплексов. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Количество меди, связанной в «биуретовые» комплексы белков

Наименование белка	Количество белка в г	Количество меди, необходимое для образования комплекса всей навески белка в мг	«красного» комплекса		трипептидного «фиолетового» комплекса	
			в мг	в %	в мг	в %
Желатина	1,25	140,0	8,4	6,0	131,6	94,0
Легумин	1,32	187,1	9,91	5,3	177,19	94,7
Глицинин	1,35	236,5	10,1	4,24	226,4	95,75
Казеин Гаммерстена	1,17	134,5	9,81	7,3	124,69	92,70

Примечание. Количество меди, необходимое для образования биуретового комплекса всей навески белка, определялось титрометрическим методом [4].

При анализе табл. 3 можно сделать заключение, что исследуемые препараты белков казеина Гаммерстена, желатины, а также растительные белки, выделенные по так называемому классическому — солевому способу, различаются между собой как по количеству меди, необходимой для образования «биуретового» комплекса всей навески белка, так и по количествам меди, идущим на связывание «красного» (тетра-, пента- и гексапептидов) и «фиолетового» (трипептидного) комплексов. Наибольшее количество меди, необходимое для образования «красного» комплекса, имеет казеин (7,3%), затем желатина (6,0%). Растительные белки характеризуются пониженными цифрами: легумин — 5,3% и глицинин — 4,24%. Основная масса белка представлена соединениями, дающими с медью «биуретовые» комплексы трипептидного характера. Это выражается следующими цифрами: казеин — 92,7%, легумин — 94,7%, глицинин — 95,76% и желатина — 94,0%.

После спектрофотометрического исследования этих белков было проведено аналогичное изучение белковых препаратов, выделенных по типу «протокислот». Метод приготовления растворов медных «биуретовых» комплексов был тот же, что и для предыдущих белков. Результаты спектрофотометрического изучения биуретовых растворов белков, выделенных по типу казеиновой протокислоты, сведены в табл. 4.

Кривые спектров поглощения растворов медных «биуретовых» комплексов белков типа протокислот представлены на фиг. 2.

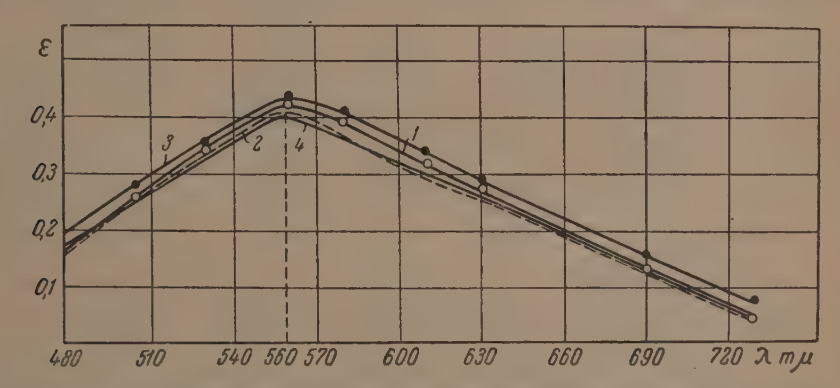
При анализе опытных данных, приведенных в табл. 4, и кривых фиг. 2 можно сделать вывод, что растворы медных «биуретовых» комплексов белков типа протокислот имеют максимум поглощения света для длины волны, равной 560 mμ. Интенсивность поглощения света для белковых препаратов почти одинакова. Наибольшая разность в интенсивности поглощения света наблюдается при длине волны 580 mμ между белком гороха и белком семян овса. Эта разность достигает величины 0,0359. В белках, выделенных другими методами, помимо того что имеется расхождение в максимумах поглощения света (желатина при $\lambda = 570$ mμ; казеин по Гаммерстену

Таблица 4

Значение ε для раствора «биуретового» комплекса белков, выделенных по методу получения казеиновой кислоты

Длина волны в mμ	Казеин	Фибрин	Белок из семян гороха	Белок из семян овса
480	0,1735	0,1552	0,1950	0,1743
505	0,2538	0,2458	0,2672	0,2457
530	0,3418	0,3310	0,3575	0,3179
550	0,4025	0,3920	0,4182	0,3743
560	**0,4269**	**0,4115**	**0,4388**	**0,4076**
570	0,4035	0,3840	0,4250	0,3790
580	0,3958	0,5720	0,4062	0,3693
610	0,3140	0,3012	0,3328	0,3005
630	0,2745	0,2507	0,2817	0,2537
690	0,1250	0,1138	0,1513	0,1230
730	0,0462	0,0430	0,0527	0,0537

при λ = 560 mμ), наблюдается значительная разность в интенсивности поглощения света. Так, например, между желатиной и легумином максимальная разность поглощения света растворами медных «биуретовых»



Фиг. 2. Спектрофотометрические кривые поглощения света растворами медных «биуретовых комплексов белков — протокислот. *1* — казеиновая кислота; *2* — фабриновая кислота; *3* — белок гороха; *4* — белок овса

комплексов при длине волны 570 mμ достигает величины 0,2007, т. е. почти в десять раз больше, чем для белков типа протокислот. Характер кривых для протокислот и для так называемых классических белков различен.

При дифференцированной спектрофотометрии растворов медных «биуретовых» комплексов белков типа протокислот установлены количества меди, необходимые для связывания всей навески белка в «биуретовый» комплекс, а также для образования красной и фиолетовой частей белковой макромолекулы. Результаты даются в табл. 5.

Данные табл. 5 указывают на то, что количество пептидных цепей, содержащих больше трех аминокислотных остатков в белках типа протокислот, составляет от 6,79 до 7,03%. В белках, выделенных другими способами (см. табл. 3), эти величины колеблются от 4,25 (глицинин) до 7,3% (казеин Гаммерстена). Количество пептидных цепей (тримеров) в протокислотах составляет, так же как и в классических белках, основную массу от всей макромолекулы белка. В белках-протокислотах количество меди, необходимое для образования фиолетового комплекса, составляет от 92,97 до 93,21% от общего количества меди, идущей на связывание в «биу-

Таблица 5

Количество меди, связанной в «биуретовый» комплекс белков, выделенных в виде протокислот

Наименование белка	Количество белка в г	Количество меди, необходимое для образования комплекса всей навески белка в мг	«красного» комплекса в мг	«красного» комплекса в %	«фиолетового» трипептидного комплекса в мг	«фиолетового» трипептидного комплекса в %
Казеиновая кислота . . .	1,15	130,8	9,2	7,03	121,6	92,97
Белок из семян овса . . .	1,20	137,5	9,55	6,95	127,95	93,05
Белок из семян гороха . .	1,10	131,0	8,9	6,79	122,10	93,21

ретовый» комплекс всей массы белка. В белках, полученных другими способами (казеин по Гаммерстену, легумин, глицинин, желатина), соответ-

Фиг. 3. Строение медного «биуретового» комплекса белка по структуре № 1

ственные количества меди находятся в более широких границах, а именно 92,70—95, 75%. Приведенные цифры указывают, что белки протокислоты являются более однородными фракциями, чем белки, полученные иными методами.

Спектрофотометрические наблюдения над растворами металлоорганических «биуретовых» комплексов белков растительного и животного происхождения показывают, что максимумы поглощения их относятся к длине волны, равной 560 mμ, Если бы белковая макромолекула была построена в виде длинных полипептидных (полиамидных) цепей, как это предполагали в свое время Фишер и Абдергальден, то максимум поглощения должен был находиться для длины волны, равной 505—520 mμ. Признавая построение белка, предложенное Зелинским и Гавриловым [7], можно предположить строение медных «биуретовых» комплексов для белковых

микроструктурных фрагментов, приведенных на фиг. 3 и 4. Нам кажется, что существование в белковой макромолекуле структур № 1 и № 2 подтверждается, наряду с другими фактами, и приведенными наблюдениями.

HN—CH(R)—C=N—CH(R)—C=N—CHCO(R)— — N—CH(R)—CO—NH—CHCONHCHCOOH

Фиг. 4. Строение медного «биуретового» комплекса белка по структуре № 2

ВЫВОДЫ

1. Получены кривые спектров поглощения растворов медных «биуретовых» комплексов белков растительного и животного происхождения, выделенных различными методами.

2. Установлено, что белки-протокислоты являются более однородными фракциями, чем белковые препараты, полученные другими способами.

3. Предложено возможное строение медного «биуретового» комплекса микроструктурного фрагмента белка.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
20. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Гаврилов, М. И. Плехан и Н. А. Поддубная, Изв. АН СССР, ОХН 127 (1941); Н. А. Поддубная и Н. И. Гаврилов, ЖОХ 18, 1848, 1860 (1948); М. И. Плехан и Н. И. Гаврилов, ЖОХ 18, 1843 (1948); М. И. Плехан, ЖОХ 21, 312, 316, 574, 579 (1951); К. Т. Порошин, Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева 2, 3 (1949); Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, Москва, 1952, стр. 116.
2. Н. И. Гаврилов, А. А. Парадашвили и А. И. Говоров, Биохимия 4, 35 (1939).
3. H. Jesserer, Bioch. Z. 285, 36; 287; 71 (1936).
4. М. И. Плехан, ЖПХ 13, 620 (1940).
5. С. С. Перов, Биохимия белковых веществ, Изд. Советская наука, 1951.
6. К. Т. Порошин, Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, 1949, стр. 193.
7. Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов, Вестник МГУ 7, 57 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и М. И. БАТУЕВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 8. ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ИЗОБУТИЛЕНОМ

До сих пор реакция каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами была осуществлена с этиленом [1—5], пропиленом [6, 7] и н. бутиленом [7,8]. Представляло интерес распространение этой реакции и на олефины с разветвленной углеродной цепью. Настоящая работа имела целью исследование реакции гидроконденсации окиси углерода с изобутиленводородной смесью. Изобутилен был взят как простейший разветвленный олефин. Аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как в предыдущих работах [2].

Изобутилен, входивший в состав исходной газовой смеси, получался дегидратацией над окисью алюминия изобутилового спирта, имевшего следующие константы: т. кип. 107—107,5°, d_4^{20} 0,8040; n_D^{20} 1,3954. Сконденсированный изобутилен подвергался разгонке, при которой отбиралась фракция с т. кип. —6°, полностью поглощавшаяся 63%-ной серной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 даны результаты опытов с эквимолекулярной смесью изобутилена и водорода, содержавшей 5—6 % окиси углерода, при 190° и атмосферном давлении над двумя специально приготовленными контактами 42 и 43 (по 30 см³ каждый). Исходная смесь имела следующий средний состав: 45—50% изобутилена; 40—45% водорода и 5—6% окиси углерода.

Таблица 1

Контакт	№ опыта	Длительность опыта в час	Объемная скорость л/л, час	Контракция в %	Средний выход в мл/м³				Средний выход т + л в мл/л час.	Наибольший выход т + л	
					тяжелое масло (т)	легкое масло (л)	л + т	вода		мл/м³	мл/л. час
42	203	29	122	54,0	361	254	615	38	69,3	731	83,2
42	204	24	121	53,3	346	252	598	38	67,5	784	86,6
42	205	24	124	55,0	345	304	649	35	74,7	696	82,0
42	206	24	123	53,0	295	255	550	45	62,0	780	86,3
43	207	12	101	54,1	273	214	487	36	45,6	653	61,2
43	208	48	101	45,6	291	259	550	39	51,0	633	58,4
43	209	24	104	52,2	246	294	540	49	52,2	644	63,8

Как видно из табл. 1, эта смесь легко вступает в реакцию гидроконденсации с образованием жидкого конденсата со значительными выходами. Контакт 42 был особенно активен. На нем при объемной скорости исходного газа 120 выход конденсата составлял в среднем 550—650 мл/м^3, или 62—69 мл/л катализатора в час, причем максимальный выход в отдельных шестичасовых опытах доходил до 785 мл/м^3, или 87 мл/л час. Контакт 42 проработал 101 час с тремя регенерациями через каждые 24 часа и на нем было получено 206 мл суммарного (легкого и тяжелого) масла. Менее активный контакт 43 при объемной скорости около 100 давал средний выход 487—556 мл/м^3, или 45—52 мл/л час, а максимальный 653 мл/м^3, или 63,8 мл/л час; его рабочий период длился 84 час. с регенерацией после опытов 207 и 208 и на нем было получено 125 мл суммарного масла. Эти данные показывают, что скорость реакции с изобутиленом не уступает скорости реакции с н. бутиленом на контактах 29—33 [7, 8].

Конденсаты, полученные на обоих контактах (42 и 43), были слиты вместе, масло отделено от реакционной воды, промыто раствором NaOH, 3 раза водой и часть его высушена над безводным Na_2SO_4. Сухое масло имело следующие константы: d_4^{20} 0,6866, n_D^{20} 1,3930; бромное число 20 (11% непредельных углеводородов). Опыты по дебутанизации показали, что в нем содержится в растворенном состоянии до 5% (по объему) газоля (C_4).

Другая часть масла в количестве 210 мл после промывки была прогидрирована в присутствии никеля по Ренею (10—12%) в полулитровом автоклаве при 200° и 120—130 атм в течение 10 час. После гидрирования продукт, отфильтрованный от никеля и высушенный над безводным Na_2SO_4, имел следующие константы: d_4^{20} 0,6909; n_D^{20} 1,3964; бромное число 2.

Часть гидрированного продукта в количестве 115 мл была разогнана на колонке в 40 теоретических тарелок. Около 3 мл составлял газоль, остальные 112 мл были разогнаны в пределах от 21 до 157° на 13 фракций и остаток. До 157° было отогнано (при 762 мм) 86,6%. Остаток, составлявший 13,3%, был отогнан из колбы Фаворского. Все отобранные фракции и их свойства приведены в табл. 2. Кривая разгонки на колонке дана на фигуре.

Как видно из табл. 2 и фигуры, фракции, полученные с большим выходом, соответствуют в основном продуктам, образованным путем удлинения основной цепи. Действительно, фракция 2 с пределами кипения 28—28,5° (7,1%) соответствует изопентану (2-метилбутану); фракция 6, кипящая при 60° (14,3%), соответствует 2-метилпентану; фракция 9 с пределами кипения 90—91° (13,8%) — 2-метилгексану; фракция 11 с т. кип. 114—118° (8,0%) — 2-метилгептану. Эти данные показывают, что при реакции происходит ступенчатое удлинение прямой цепи каждый раз на один атом углерода по схеме:

$$\underset{\substack{|\\ C}}{C - C} = C \xrightarrow{CH_2} C - \underset{\substack{|\\ C}}{C} - C = C \xrightarrow{CH_2} C - \underset{\substack{|\\ C}}{C} - C - C = C \xrightarrow{CH_2}$$

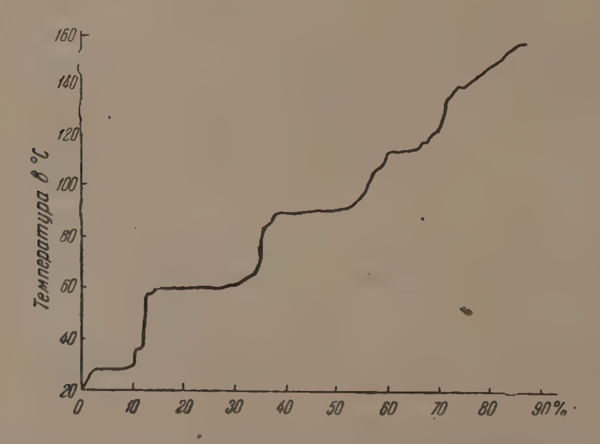
$$\xrightarrow{} C - \underset{\substack{|\\ C}}{C} - C - C - C = C \xrightarrow{CH_2} C - \underset{\substack{|\\ C}}{C} - C - C - C - C = C.$$

Содержание фракций C_5, C_6, C_7 и C_8 в конденсате составляет примерно 12, 22, 22 и 12%.

Результаты фракционированной разгонки были проверены методом комбинационного рассеяния света. Оказалось, что фракция 6 практически целиком состоит из 2-метилпентана, который определен по следующим частотам: 325 (9,5), 387 (2, ш, дв.), 446 (15), 734 (3,8), 785 (2), 815 (28), 860

Таблица 2

№ фракции	Пределы кипения в °C	Объемный процент от исходного масла	d_4^{20}	n_D^{20}	C_x	Углеводород
1	21—28	2,7	0,6158	—	C_5	(Изопентан)
2	28—28,5	7,1	0,6196	1,3535	C_5	Изопентан
3	35—36	1,8	0,6246	1,3567	C_5	н. Пентан
4	49—58	0,9	0,6378	1,3648	C_6	
5	58—59	1,8	0,6502	1,3705	C_6	2-Метилпентан, 2, 3-диметилбутан (?)
6	60	14,3	0,6527	1,3710	C_6	2-Метилпентан
7	61—67	5,4	0,6603	1,3747	C_6	
8	68—89	4,0	0,6799	1,3851	C_7	
9	90—91	13,8	0,6836	1,3867	C_7	Смесь 2-метилгексана и 3-метилгексана
10	92—113	8,0	0,6969	1,3930	$C_7 + C_8$	
11	114—118	8,0	0,7029	1,3967	C_8	2-Метилгептан
12	118—140	7,2	0,7151	1,4029	$C_8 + C_9$	
13	141—157	11,6	0,7258	1,4087	$C_9 + C_{10}$	
14	160—210	8,9	0,7473	1,4187		
15	210—291	4,5	0,7498	1,4281		
Исходное масло	21—291	—	0,6909	1,3964		



(2), 894 (5,7), 942 (3, ш), 958 (9), 1015 (2) и др. Фракция 9 практически состоит из 2-метилгексана, который определен по следующим частотам: 308 (13), 414 (3,5), 434 (4,5), 448 (1), 729 (2), 784 (5,4), 823 (11, 2; р), 874 (6,4), 894 (9,5; р), 940 (3), 956 (6,3), 1062 (5,6, ш) и др. Фракция 12 состоит главным образом из 2-метилгептана, который обнаружен по следующим частотам: 288 (11,1), 409 (3,5), 763 (2,6), 816 (9,2), 879 (2,7), 895 (4,5), 952 (5,6; р), 963 (5,6; р), 1030 (2), 1044 (3) и др. Во фракции 10 присутствуют 2-метилгексан и 2-метилгептан, причем первый преобладает. Они обнаружены по тем же частотам, которые приведены выше для фракций 9 и 12.

ВЫВОДЫ

1. Реакция каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами нормального строения распространена на простейший разветвленный олефин — изобутилен.

2. Выход жидкого конденсата в среднем составлял 550—650 мл/м³, или 62—69 мл/л час, а максимальный выход доходил до 785 мл/м³, или 87 мл/л час.

3. Жидкий конденсат содержит 11% непредельных углеводородов и после полного гидрирования на 86,6% отгоняется до 157°. Он содержит по объему фракции C_5, C_6, C_7 и C_8 соответственно 12, 22, 22 и 12%. Эти фракции в основном состоят из углеводородов с боковой метильной группой у второго углеродного атома цепи, т. е. 2-метилбутана, 2-метилпентана, 2-метилгексана и 2-метилгептана, соответственно.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
7. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, ДАН 54, 35 (1946).
2. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110 (1949).
3. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, там же, № 3, 326 (1949).
4. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов, ДАН 60, 599 (1948).
5. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Н. И. Ершов и М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 377 (1950).
6. Н. Д. Зелинский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и М. И. Батуев, там же, № 6, 647 (1950).
7. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, там же, № 1, 145 (1952).
8. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, М. И. Батуев и Н. Д. Зелинский, там же № 6, 722 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 5

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСВЛИЯНИЯ

24—26 марта 1952 г. в Москве состоялось дискуссионное совещание по закономерности трансвлияния, организованное Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР. В работе совещания приняли участие ведущие ученые и специалисты промышленности по химии комплексных соединений Москвы, Ленинграда, Киева, Иванова, Тбилиси, Казани, Кишенева, Днепропетровска и других городов. Перед совещанием была поставлена задача найти пути и методы для установления природы и количественной характеристики закономерности трансвлияния. Качественная сторона этой закономерности и ее значение для науки и практики в настоящее время ясны. Она широко используется для синтеза новых соединений и имеет большое значение для дальнейшего развития химической науки и новейшей техники и является конкретным приложением теории химического строения А. М. Бутлерова к области комплексных соединений.

Дискуссионное совещание открыл академик-секретарь Отделения химических наук АН СССР акад. М. М. Дубинин. Он сказал: «Настоящее совещание, посвященное обсуждению одного из основных вопросов теории строения неорганических комплексных соединений, тесно связано с идеями более общей закономерности, открытой Бутлеровым и развитой Марковниковым и др. Это и позволяет рассматривать нашу предстоящую работу в качестве дальнейшего этапа в деле творческого развития советскими учеными теории химического строения. На основе многочисленных экспериментальных работ, начатых еще при жизни Л. А. Чугаева, И. И. Черняеву удалось установить, что во внутренней сфере комплексных соединений, так же как и в органической химии, имеет место взаимное влияние атомов в молекуле. Основная идея черняевского обобщения, названного закономерностью трансвлияния, заключалось в том, что на прочность связи центрального атома металла с любым заместителем очень мало влияет природа соседних атомов или групп атомов, в то время как атомы или молекулы, находящиеся в более удаленной области внутренней сферы комплексных соединений и именно в трансположении, сильно влияют на химическую подвижность, реакционноспособность этого атома в комплексном соединении.

За 25 лет со времени открытия закономерность трансвлияния получила всестороннее экспериментальное обоснование как в работах акад. И. И. Черняева, так и его учеников, а также в работах других исследователей химии платиновых металлов. Сами границы применимости закономерности трансвлияния за последние годы сильно раздвинулись. В результате советские химики получили возможность управления ходом химических процессов в комплексных соединениях, сознательного подхода к синтезу соединений заранее намеченного состава и строения.

Однако физическая сущность эффекта трансвлияния еще не имеет достаточного теоретического обоснования. Работы в области количественной характеристики трансвлияния находятся еще в самой начальной стадии; их развитие, несомненно, тормозится крайне недостаточным объемом работ по применению самых разнообразных физических и физико-химических методов исследования комплексных соединений. Далее, важным направлением является развитие взглядов Л. А. Чугаева о расширении понятия комплексного соединения и о распространении его со всеми закономерностями на производные возможно большего числа элементов. Такой путь позволит вывести химию комплексных соединений из изолированного замкнутого отдела химии, в основном связанного с соединениями так называемых благородных металлов. Принципиальная важность развития теории строения комплексных соединений состоит также в том, что причины, вызывающие трансвлияние, возможно близки или тождественны с причинами, обуславливающими взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.

Свободная дискуссия по всем этим вопросам, при условии развития подлинной большевистской критики и самокритики, позволит не только подвести основные объективные итоги теоретических и экспериментальных работ в области химии комплексных соединений, но и наметить дальнейшие пути, связанные с развитием передовой материалистической теории химического строения».

Совещание заслушало и обсудило два доклада акад. И. И. Черняева «Экспериментальное обоснование закономерности трансвлияния» и члена-корр. А. А. Гринберга— «Пути объяснения трансвлияния».

В докладе акад. Черняева — об экспериментальном обосновании закономерности трансвлияния —данными докладчика и его школы (А. Д. Гельман, В. И. Горемыкин, А. М. Рубинштейн, А. В. Бабаева, А. Н. Адрианова, Л. А. Назарова и др.) была подтверждена плодотворность и прогрессивная роль закономерности трансвлияния, основанного на дальнейшем развитии материалистической теории строения Бутлерова — Марковникова в применении к неорганическим комплексным соединениям. Закономерность трансвлияния может быть сформулирована следующим образом: комплексные молекулы, имеющие форму квадрата или октаэдра, в центре которых находится центральный атом металла, скорость реакции замещения адденда (в виде атома или молекулы), связанного с центральным атомом, определяется природой заместителя-адденда, занимающего противоположный конец диагонали. Таким образом, на прочность связи центрального атома с любым заместителем очень мало влияет природа соседних (цис) с этой связью атомов или молекул, в то время как атомы или молекулы, находящиеся в наиболее удаленной части молекулы комплексного соединения (транс) на диагонали квадрата или на оси октаэдра, сильно влияют на химическое поведение комплексной молекулы.

Ценность закономерности трансвлияния как научного обобщения еще и в том, что она не только объяснила течение реакций во внутренней сфере комплексных соединений, не только объединила и объяснила ранее найденные правильности Иергенсена, Пэйронс, Курнакова, но и свела их в единое стройное целое, дала возможность предсказывать направление внутрисферных реакций, хотя природа и количественная сторона этой закономерности до сих пор остаются невыясненными.

В докладе члена-корр. Гринберга были изложены попытки, которые были произведены в разное время советскими учеными для объяснения закономерности трансвлияния; они сводятся к следующему: член-корр. Гринберг, а затем Некрасов впервые попытались, исходя из поляризационных представлений, подойти к выяснению природы и количественной характеристики закономерности трансвлияния. Гринберг исходит из того, что если в комплексном соединении, имеющем форму квадрата, поместить в его вершины три одинаковых кислотных остатка (адденда), обладающих одинаков й величиной поляризуемости, а в четвертую вершину поместить кислотный остаток (алденд), отличный от первых трех и обладающий большой поляризуемостью, то вследствие смещения центра тяжести отрицательных зарядов в направлении заместителя, находящегося в трансположении к четвертому кислотному остатку, ослабляется та кислотная группа, которая находится на противоположном конце диагонали к четвертому кислотному остатку. Член-корр. Б. В. Некрасов при решении этой задачи исходил из представления о диполе, индуцированном в центральном ионе. Причем в случае одинаковых кислотных остатков (аддендов) в каждом из них под действием положительного центрального иона комплексообразователя индуцируется одинаковый диполь, что ведет к одинаковому закреплению их связей с центральным ионом. В случае замены одного из кислотных остатков отличным от первых в комплексообразователе возникает результирующий диполь, который находится в прямой зависимости от вновь введенного кислотного остатка, и тем более, чем он отличнее по своим поляризационным свойствам от первых трех. Другими словами, деформируемость комплексообразователя зависит от того, обладает ли большей или меньшей поляризуемостью кислотный остаток (адденд), введенный последним в молекулу комплексного соединения. Таким образом, по Гринбергу и Некрасову выходит, что трансвлияние «представляет собой особый случай явления контрполяризации».

На совещании выяснилось, что оба эти подхода позволяли в некоторой степени ориентировочно, качественно, сделать попытки к выяснению природы и количественной стороны закономерности трансвлияния. В настоящее время представления, развиваемые Гринбергом и Некрасовым, в значительной степени утратили свою ценность и могут рассматриваться лишь в историческом разрезе. Необходимо отметить, что эти так называемые поляризационные представления имеют в своей основе методологические ошибки, так как они базируются в большей степени не на фактах, не на прямых экспериментальных данных, а на множестве допущений при расчетах, которые в конечном счете не отображают реального явления, а следовательно, и не характеризуют природы и количественной стороны трансвлияния. Были и другие попытки выяснить физическую сторону этой закономерности на основе установления природы химической связи центрального атома с заместителями (Черняев и Гельман) и окислительно-восстановительных свойств внутрисферных заместителей (Гринберг). На совещании были выявлены и другие пути и методы для этой цели, основанные на различных принципах, но позволяющие решить поставленные задачи — выяснение природы и количественной характеристики закономерности трансвлияния.

Доклады акад. Черняева и члена-корр. Гринберга имели некоторые погрешности исторического, научного и методологического характера. В докладах или вовсе не отражены или очень мало отражены труды таких выдающихся русских деятелей химической науки, как Ломоносов, Менделеев, Курнаков, Чугаев. В докладах не были использованы многие исследования советских ученых. В докладе члена-корр. Гринберга не было четко сформулировано отношение докладчика к так называемой «теории» резонанса — мезомерии, принесшей много вреда успешному развитию химии комплексных соединений. Поэтому оба эти доклада подверглись справедливой критике.

Доклады вызвали много вопросов и оживленную дискуссию. В обсуждении докладов приняли участие специалисты различных областей знаний—химики, физико-химики и физики. Участниками совещания была подробно охарактеризована выдающаяся роль и значение закономерности трансвлияния в химии комплексных соединений. Указывалось на недостаточное использование современных физико-химических и физических методов для выяснения закономерности трансвлияния.

Проф. Кедров, Горемыкин, Гельман в своих выступлениях подробно остановились на преемственной связи учения о трансвлиянии Черняева с принципами материалистической теории химического строения Бутлерова, одновременно подчеркивая большой вред антибутлеровской, антинаучной, идеалистической в своей основе концепции резонанса — мезомерии, как в органической, так и в неорганической химии.

Выступавшие участники совещания, особенно проф. Бокий, Якшин, Яцимирский, Бабаева, Птицын и другие, затрагивали и остро ставили невыясненные и спорные вопросы о сущности трансвлияния, о путях и методах решения этой проблемы, считая, что поляризационные представления, основанные на электростатике, не могут помочь разгадать сложную природу закономерности трансвлияния. Как известно, попытки члена-корр. Я. К. Сыркина с позиций порочной концепции резонанса — мезомерии подменить трансвлияние цисзакреплением не только не привели его к положительному решению этой проблемы, но, наоборот, принесли ей вред и на некоторое время затормозили нормальное развитие этой замечательной закономерности.

Участники совещания единодушно осудили так называемую теорию резонанса — мезомерии, идеалистическую в своей основе, как лженауку и внесли ряд конкретных предложений о планировании и координации научно-исследовательских работ в этой области неорганической химии. Ниже приводятся выступления некоторых участников дискуссионного совещания по закономерности трансвлияния.

Проф. А. В. Бабаева дает высокую оценку закономерности трансвлияния и приводит пример, что 70 лет не было получено комплексного соединения платины цисдиаминового ряда, содержащего в своем составе гидроксиламин. Руководствуясь закономерностью трансвлияния Черняева, ей удалось этот синтез осуществить.

Проф. К. Б. Яцимирский отметил, что в докладе Гринберга был высказан пессимизм в связи с тем, что пока нет полноценной теории трансвлияния. Это не совсем правильно — указывает выступающий. Следует задаться вопросом, что такое теория? Если мы ответим, что теория является обобщением опыта, а в данном случае имеется огромное обобщение опыта, то это уже и есть теория. Что касается его истолкования, то в этом отношении дело обстоит вовсе не безнадежно, как это могло показаться на первый взгляд. Яцимирский отметил, что ограничивать закономерность трансвлияния только одной кинетикой было бы вредно, потому что в данном случае имеют место фактически две принципиально отличающиеся группы комплексных соединений: те которые реагируют во времени, и те, для которых кинетики не существует. Это те комплексные соединения, которые разрушаются и образуются мгновенно.

Проф. В. И. Горемыкин говорит, что если сравнить результаты, достигнутые школой Чугаева — Черняева с работами в той же области за рубежом, то легко увидеть, что труды ученых капиталистических стран отличаются отсутствием такой объединяющей мысли; их кратко можно охарактеризовать как идейный разброд, как чистую неприкрытую эмпирику. Отсюда понятна ведущая роль школы химиков-неоргаников Чугаева — Черняева не только в СССР, но и вне его. Далее Горемыкин указывает на необходимость дальнейшей разработки закономерности трансвлияния, имея в виду в первую очередь синтез и исследование комплексных соединений различных металлов, путем осуществления синтезов как в водных, так и не в водных растворах и изучение свойств комплексных соединений современными физико-химическими и физическими методами. Затем выступающий указывает на ошибочное положение, содержащееся в предисловии к докладам Черняева и Гринберга. Так, в этом предисловии написано «Исследование рентгенограмм в принципе может заменить определение строения молекулы химическими путями». Это положение с методологической стороны неверно, так как рентгеноструктурным анализом заменить все многообразие и богатство химического исследования нельзя.

Проф. Г. Б. Бокий отмечает, что ни в тексте докладов, ни во вступлении от Оргкомитета нет никаких ссылок, кроме каких-то туманных намеков на дискуссию «Состояние теории химического строения в органической химии». «Известно — говорит Бокий, — что закономерность трансвлияния была открыта и развита в Советском Союзе и почти никем явление трансвлияния не отвергалось, за исключением того, что в одном давнишнем выступлении члена-корр. И. А. Казарновского ставился под сомнение приоритет открытия и его значение, да неудачная попытка члена-корр. Сыркина «теоретически» доказать, что эффект трансвлияния является кажущимся эффектом, связанным с представлением о «цисзакреплении». Оба эти выступления не имели сколько-нибудь широкого распространения и по существу не оказали никакого влияния на развитие работ по трансвлиянию. Сейчас по вопросу о трансвлиянии скорее можно говорить лишь о его недооценке, о замалчивании этого явления, но не о его критике. Пути развития теории трансвлияния четко в докладах не намечены,

а ведь указание этих путей, разумное планирование работ на длительный отрезок времени являются целью нашего совещания и эти моменты всегда являются актуальными и часто дискуссионными.

Существенным недостатком обоих докладов, по мнению выступающего, является полное игнорирование данных, добытых за последние годы кристаллохимией, развившейся на базе бессмертных работ Е. С. Федорова. Другим недостатком доклада Черняева является безусловно чрезмерное сужение тематики. Все без исключения примеры взяты из химии платины, между тем, несомненно, одной из первоочередных наших задач является расширение применения закономерности трансвлияния на другие объекты и другие области химии. Затем Бокий говорит о том, что кристаллохимические и рентгеноструктурные методы позволяют с количественной стороны подойти к строению комплексов; они позволяют измерить в сантиметрах длины координат комплексов, т. е. измерить межатомные расстояния. Среди методов классической химии такие возможности отсутствуют, поэтому игнорирование этого материала в докладе Черняева особенно досадно, ибо трудно представить себе, что они остались ему неизвестными. Основным недостатком доклада Гринберга надо считать преувеличение значения электростатических представлений и опять-таки недооценку кристаллохимических данных. Самым важным, по мнению выступающего, сейчас является расширение работ, связанных с прямым определением величин и количественно характеризующих эффект.

Член-корр. АН УССР Я. А. Фиалков в своем выступлении коснулся некоторых вопросов, которые обсуждались в связи с проблемой закономерности трансвлияния. Определение закономерности трансвлияния в формулировке Оргкомитета, по словам Фиалкова, заслуживает большого внимания в том отношении, что оно основано на всей совокупности экспериментальных данных, относящихся к закономерности трансвлияния. Оно не выходит за пределы опыта и вместе с тем определяет ряд направлений, по которым должно идти дальнейшее изучение этого важного теоретического обобщения в координационной форме. С формулировкой определения понятия трансвлияния нельзя полностью согласиться в том виде, как оно дано в предисловии Оргкомитета, так как оно не согласуется с идеей Бутлерова и Марковникова о взаимном влиянии атомов, связанных в молекулу.

Член-корр. Академии педагогических наук Б. М. Кедров отметил, что основной задачей совещания является детальное, глубокое распространение основных идей бутлеровской теории на область неорганической химии и на одну из ее важнейших областей — химию комплексных соединений.

Гринберг говорил здесь,— указывает Кедров,— что в отличие от простого наблюдения, от простой группы неоформленных, необобщенных фактов он рассматривает открытие Черняева, как открытие определенной закономерности или, может быть, даже закона. Это — правильно, но, я бы сказал, что самый закон Гринберг понимает несколько приниженно, ставя его на уровень факта и говоря, что закон и факт — это, по сути дела, одного порядка понятия, в то время как в действительности само понятие трансвлияния есть не только раскрытие определенной связи и зависимости, но интересная интерпретация, причем не только интересная, а столь же глубоко и серьезно применимая к данному явлению, какой была интерпретация в области органической химии, ибо это есть распространение бутлеровского принципа в область неорганической химии.

До сих пор считалось, что Менделеев по вопросу о комплексных соединениях или, как он говорил «молекулярных соединениях», ничего не высказывал — очень немного у него есть об этом в «Основах химии». Сам Менделеев как будто бы не занимался этим вопросом ни экспериментально, ни теоретически. Далее Кедров указывает на то, что во втором издании «Химия комплексных соединений» Гринберга прямо сказано, что Менделеев не занимался экспериментально комплексными соединениями. Это неверно. В Ленинградском музее найдено около десятка рукописей и много лабораторных записей, посвященных изучению комплексных соединений. Это особенно интересно потому, что основная идея, которая лежит в основе не только данной проблемы, но всей химии комплексных соединений, идея центрального атома, исходит как раз от Менделеева.

Все эти материалы, мне кажется, представляют большой интерес, особенно обобщающая статья, где Менделеев, критикуя неправильные взгляды современников, пытается развить правильный взгляд на платиновые соединения, чрезвычайно приближающийся к более поздним представлениям и в гораздо большей степени отвечающий нашим представлениям, чем воззрения его современников.

Проф. А. Д. Гельман отмечает, что координационная теория Вернера совершенно не предусматривала порядка регулирования химических процессов во внутренней сфере комплексных соединений. Этот недостаток был восполнен работами Черняева, и если провести сравнение с органической химией, то нужно сказать, что Черняев выполнил ту работу, которая в органической химии была выполнена Бутлеровым и Марковниковым. Проведенные исследования Гельман для непредельных соединений с окисью углерода, с окисью азота, с тиоэфирами, затем Гринбергом с фосфинами показали, что еще более повышенным трансвлиянием, чем кислотные остатки, обладают все эти ненасыщенные молекулы. И тогда было выступающим предложено расширить границы закономерности трансвлияния по сравнению с тем, как это было сформули-

ровано Черняевым в 1926 г., т. е. считать, что место реакции во внутренней сфере комплексного соединения находится в трансположении к активному заместителю, причем активным заместителем является не только кислотный остаток, но и такое соединение, как тиоэфир, окись азота, окись углерода.

По мнению Гельман, неверно объяснять трансвлияние с какой-то единой точки зрения, как пытаются сделать Гринберг и Некрасов,— сначала с поляризационной точки зрения, а теперь с точки зрения восстановительных свойств. Здесь необходимо подходить с учетом качества тех заместителей, которые вступают и образуют комплексную молекулу.

Г. С. Жданов посвящает свое выступление вопросу трансвлияния в твердых кристаллических веществах и перспективам кристаллохимических методов исследования трансвлияния. Он отметил, что рассматриваемая проблема является чрезвычайно трудной и сложной. В самом деле, необходимо перспективное исследование. Иногда не представляется возможным сделать точного заключения. В данном случае имеется в виду газовая среда и растворы. В твердом состоянии это можно сделать более надежно, но если перейти к кристаллам, то приходится сталкиваться с необходимостью весьма точного измерения межатомного расстояния. В настоящее время ясно, что трансвлияющий эффект имеет величину порядка нескольких ангстрем. В этом смысле большой интерес представляет недавно опубликованная работа Бокия, где приведены данные исследования комплексных соединений и расстояния связи аммиак — платина — хлор.

Проф. Б. В. Птицын отмечает, что закономерность трансвлияния, открытая Черняевым, имеет одну отличительную особенность, которая характерна вообще для всех крупных обобщений. Она заключается в том, что к ней довольно быстро привыкаешь и довольно скоро наступает момент, когда кажется странным, каким образом раньше можно было обходиться без этой закономерности. В своем докладе Черняев детально и полно привел экспериментальный материал, который лег в основу закономерности трансвлияния, и указал на те факты, которые не укладываются в эту закономерность.

Количественную характеристику закономерности трансвлияния можно получить путем изменения валентности в процессе комплексообразования, о чем говорил в докладе Черняев, когда он отметил, что трансвлияние нельзя характеризовать в терминах обычной валентности, и о чем говорил в своем выступлении М. М. Якшин. Таким образом, сравнивая потенциалы, можно оценить степень ковалентности связи и в конечном счете — величину трансвлияния.

Проф. А. В. Аблов указал, что закономерность трансвлияния, найденная Черняевым у соединений двухвалентной платины, обобщила данные опыта, найденные у комплексных соединений, и позволила предугадывать химическое поведение этих соединений, наметила пути синтеза новых соединений. Эта закономерность была распространена Черняевым на соединения кобальта, где она также оправдалась и дала также плодотворные результаты. Сведéние трансвлияния только лишь к определению направленных связей, т. е. к тому, что связи направлены, опять-таки не позволило бы объяснить разницу между поведением двух- и четырехвалентной платины, с одной стороны, и трехвалентного кобальта, с другой стороны, Конечно, для того чтобы существовало трансвлияние, связи должны быть обязательно определенными, но только лишь направленные связи являются единственно достаточно характерными для проявления трансвлияния.

Проф. Л. М. Волштейн отметил, что закономерность трансвлияния является полноценным руководством к действию в работах химиков, которые осуществлены в области комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины. В значительно меньшей степени трансвлияние, как это было сказано, выявлено у остальных металлов семейства платины. У металлов, не относящихся к семейству платины, трансвлияние, в сущности говоря, совсем или почти совсем не выявляется. Само собой разумеется, что у этих неблагородных металлов, будем так для краткости называть эти металлы, должно быть взаимное влияние атомов и групп атомов. Это не вызывает ни у кого сомнений, но имеет ли место там проявление трансвлияния или свободное действие аддендов, находящихся в трансположении, и в какой мере оно проявляется,— наперед сказать трудно, пока данных о трансвлиянии у неблагородных металлов очень мало.

В прениях также выступили акад. А. Н. Фрумкин, проф. А. М. Рубинштейн, В. Г. Тронев, А. В. Николаев, К. А. Семенченко и А. М. Клочко и др. Всего выступило 20 человек.

После заключительных слов акад. Черняева и чл.-корр. Гринберга совещание приняло конкретные решения о развитии научно-исследовательских работ по химии комплексных соединений.

РЕЗОЛЮЦИЯ СОВЕЩАНИЯ ПО ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСВЛИЯНИЯ

Товарищ И. В. Сталин в своем гениальном труде «Марксизм и вопросы языкознания» указал советским ученым ясный путь дальнейшего развития советской науки во всех областях знания. Руководствуясь указаниями товарища И. В. Сталина,

что «никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики», советские ученые за последнее время провели ряд творческих дискуссий по различным вопросам науки.

Совещание по теории строения органических соединений, состоявшееся в 1951 г., разоблачило методологически порочную, идеалистическую и бесплодную «теорию резонанса — мезомерии» и наметило пути дальнейшего развития советской химии на основе единственно правильного научного метода познания — диалектического материализма.

Характерной особенностью отечественной химии является глубина и широта исследований, связь теории с практикой, дальнейшее развитие и использование богатейшего наследия корифеев русской химической науки Ломоносова, Менделеева, Бутлерова. Отечественная химия всегда была материалистической. Эти традиции получили свое дальнейшее развитие в советской химии.

За последнее полстолетие в нашей стране работали такие выдающиеся деятели неорганической химии, как Н. С. Курнаков — создатель нового направления в химии — физико-химического анализа и выдающийся исследователь в области химии комплексных соединений; Л. А. Чугаев — основоположник крупнейшей в мире школы химиков, занимающихся исследованиями в области химии комплексных соединений.

В последние годы имели место попытки протаскивания антинаучной идеологически порочной концепции резонанса и в область неорганической химии со стороны Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной, которые не встретили своевременного и должного отпора со стороны химиков-неоргаников.

Закономерность трансвлияния в своем развитии встречала различное отношение иностранных и советских ученых. Зарубежные ученые либо замалчивали, либо приписывали ее открытие иностранным ученым. Некоторые советские ученые-химики, например И. А. Казарновский и Б. Ф. Ормонт, принижали роль и значение закономерности трансвлияния для химии комплексных соединений.

Совещание отмечает, что советская химическая наука занимает первое место в мире в области синтеза, изучения и применения комплексных соединений.

Открытая в 1926 г. и обоснованная акад. И. И. Черняевым закономерность трансвлияния есть дальнейший шаг вперед по пути развития советской химической науки и является творческим следствием плодотворной научной деятельности русских химиков предшествовавшей эпохи.

Закономерность Черняева является конкретным выражением теории химического строения А. М. Бутлерова в области комплексных соединений. Эта закономерность открывает пути для синтеза веществ с заранее заданным составом, строением и свойствами. Значение закономерности трансвлияния для практики исключительно велико; на ее основе были синтезированы многочисленные комплексные соединения платиновых металлов. Разработаны технологические схемы получения платиновых металлов из новых видов сырья и новые аналитические методы.

Совещание отмечает, что были выполнены работы по выяснению природы трансвлияния И. И. Черняевым, А. А. Гринбергом, Б. В. Некрасовым и А. Д. Гельман, сыгравшие положительную роль в объяснении некоторых сторон трансвлияния. Одновременно совещание констатирует, что работы по выяснению количественной стороны трансвлияния еще недостаточны.

Совещание считает необходимым усиление работ в этом направлении для получения данных, необходимых для создания общей теории трансвлияния.

Исследования в области изучения трансвлияния до сих пор ограничивались преимущественно комплексными соединениями платиновых металлов, исследования же взаимного влияния координированных групп в комплексных соединениях других элементов хотя и ведутся в различных городах нашей страны (Киев, Ленинград, Иваново, Тбилиси, Кишинев, Днепропетровск и др.), но они еще недостаточны.

Дальнейшему развитию этих работ мешает отсутствие должной координации научных исследований в этой области.

Важнейшими задачами в развитии теории строения комплексных соединений на основе закономерности трансвлияния и достижений современной науки являются следующие:

1. Получение количественных характеристик трансвлияния различными методами, а именно:

а) классическими химическими методами с учетом влияния среды;

б) кристаллохимическими методами;

в) физико-химическими и физическими методами: методом меченых атомов, термохимическим и термографическим, электрохимическими (электропроводность, измерение потенциалов, полярография, перенос ионов и т. д.), оптическими (спектрометрия, рефракция, вращение плоскости поляризации), электрическими (определение дипольных моментов и диэлектрических постоянных), рентгеноструктурным анализом, магнитометрией и др.

2. Дальнейшее развитие работ по синтезу, физико-химическому изучению химического строения, реакционной способности и применению комплексных соединений различных элементов.

3. В целях координации и планирования научных исследований в области химии комплексных соединений Совещание считает необходимым создание комиссии при Уче-

ном совете Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР. В частности, комиссии поручается составление плана научно-исследовательских работ на 1953 г.

4. Для всесторонней разработки проблемы трансвлияния необходимо привлечь ученых — представителей смежных научных дисциплин.

5. Просить Академию Наук СССР издать труды настоящего совещания в Известиях сектора платины, а также ускорить издание избранных трудов Л. А. Чугаева.

6. Считать необходимым издание избранных трудов русских ученых в области химии комплексных соединений.

7. Считать необходимым созыв VI Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений в январе 1953 г.

Совещание призывает всех исследователей в области химии комплексных соединений шире развивать критику и самокритику в научной работе, разоблачать попытки проникновения в науку враждебной идеологии, укреплять связь теории и практики и направлять все усилия на выполнение исторической задачи, поставленной товарищем Сталиным: «...не только догнать, но и превзойти в ближайшее время достижения науки за пределами нашей страны»*.

ЗАСЕДАНИЕ, ПОСВЯЩЕННОЕ 200-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ М. В. ЛОМОНОСОВЫМ НАУКИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

28 мая 1952 г. на совместном заседании Отделения химических наук с Научно-исследовательским ордена Трудового Красного Знамени физико-химическим институтом имени Л. Я. Карпова и Химическим факультетом Московского Ордена Ленина государственного университета им. М. В. Ломоносова были заслушаны доклады, посвященные 200-летию основания М. В. Ломоносовым науки физической химии, проф. С. В. Кафтанова — на тему «М. В. Ломоносов — основатель физической химии», проф. Н. А. Фигуровского — «Труды М. В. Ломоносова по атомистике и их значение для развития химии» и проф. С. В. Горбачева — «Работы М. В. Ломоносова по исследованию растворов».

Акад. М. М. Дубинин, открывая заседание, сказал о заслугах М. В. Ломоносова и беззаветной любви его к своему народу, которому он отдавал свои силы и самое близкое — науку.

С. В. Кафтанов в своем докладе подчеркнул, что среди славных имен великого русского народа, внесших огромный вклад в сокровищницу мировой культуры, особое место занимает имя М. В. Ломоносова; его диссертация «О действии химических растворителей вообще» (1743 г.) была первым трудом по физической химии. О ней Ломоносов сам писал: «Освоенная на химических опытах и физических началах теория растворов есть первый пример и образец для основания истинной физической химии...» На всем протяжении научного творчества Ломоносов был сторонником широкого использования в исследованиях физики, химии и математики. Сочетание этих наук нашло применение в завершающем труде «Введение в истинную физическую химию» (1752 г.).

Н. А. Фигуровский в своем докладе напомнил определение физической химии, данное 200 лет назад М. В. Ломоносовым: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физических то, что происходит в смешанных телах при помощи химических операций. Она может быть названа химической философией, но в совершенно другом смысле, чем та мистическая философия, где не только не дают объяснений, но даже самые операции производят тайным образом. Мы захотели назвать этот труд физической химией потому, что решили поместить в нем только то, что приводит к научному объяснению смешения тел. Поэтому, мы считаем необходимым все, относящееся к наукам экономическим, фармации, металлургии, стеклянному делу и т. д. исключить и отнести в особый курс технической химии». Далее докладчик сказал, что в наши дни физическая химия пронизывает все современное естествознание и технику и нет необходимости распространяться о важности и значении ее. «История химии не может считать случайным выдающиеся научные открытия, новые обобщения, основание новых важнейших направлений в развитии химии»—говорит далее Фигуровский. «Очевидно, существовали какие-то глубокие корни во внешних для деятельности Ломоносова условиях в самой научной деятельности этого гениального ученого, которые дали в определенный момент мощные ростки новой научной дисциплины физической химии». Докладчик дал анализ причин замечательных открытий М. В. Ломоносова. Разложение феодального общества, рост и расширение торгового капитала, возникновение капиталистической промышленности на западе и своеобразных крепостных мануфактур в России, владельцами которых были Демидовы, Строгановы и прочие, влияло на серьезные сдвиги в производительных силах общества. Происходила перестройка в социально-экономической структуре общества, с середины XVIII столетия началась новая эпоха в развитии науки и техники — эпоха крупных технических преобразований, изобретений и научных открытий. Вся научная деятельность

* И. Сталин, Речи на предвыборных собраниях избирателей Сталинского избирательного округа г. Москвы, Госполитиздат, 1949, стр. 29.

Ломоносова отразила в себе происходившие в экономике сдвиги. Ломоносов был новатором науки, борцом с рутиной, деятельность которого основана на отрицании старого традиционного, отживающего, на поисках новых путей развития науки. Он смело прокладывал новые пути во всем, за что брался, в этом причина его замечательных открытий, в этом величие его научного творчества.

На развитие критической мысли Ломоносова большое влияние имело разностороннее образование и блестящая физико-математическая и химическая подготовка, несомненно способствовавшие освобождению от застывших традиций науки того времени.

Большинство ученых-химиков, предшественников и современников Ломоносова, были по образованию и по профессии медиками, находились в плену у традиционной иатрохимии и считали химию искусством приготовления лекарств, а не наукой. Ломоносов рассматривал содержание химии с позиций естествоиспытателя-материалиста, отказавшегося от традиций и предрассудков своего времени. Исходным пунктом, основой «Курса истинной физической химии», была его система корпускулярной философии, разработанная в основных деталях и составлявшая основу его научного творчества. Другим исходным пунктом для написания курса «Истинной физической химии» явилась преподавательская деятельность Ломоносова, жаждавшего передать полученные знания русской молодежи.

Фигуровский показал в докладе, как не знакомые с историей химии ученые утверждали, что Ломоносов дал лишь название «Физической химии», между тем Ломоносов в середине XVIII в. создал законченную, совершенно новую для того времени научную систему на базе атомистики. При помощи атомистики Ломоносов разработал представления о химических процессах, объяснил многие явления и создал ряд теорий.

Проф. С. В. Горбачев в докладе «Работы М. В. Ломоносова по исследованию растворов» показал, как правильно оценил М. В. Ломоносов значение теории растворов для физической химии. Ломоносов первым стал различать процессы растворения от таких реакций, как «растворение» цинка в серной кислоте, и пришел к убеждению, что тепловой эффект процесса может на практике служить критерием для различения реакций и процессов растворения. Идеи Ломоносова о природе тепловых эффектов при растворении и при химических реакциях были им столь убедительно объяснены теоретически, что сохранили свое значение и признание в течение полутора столетий. Берцелиус в 1842 г. почти полностью повторил взгляды Ломоносова. Докладчик показал переход от принципа Ломоносова к новому, более глубокому принципу Менделеева, который, не отрицая взаимного притяжения частиц при их химическом соединении с выделением тепла, дополнил, что при этом должны происходить физические изменения, также сопровождающиеся своими тепловыми эффектами. Теоретическая позиция М. В. Ломоносова оказалась исключительно плодотворной. На путях дальнейшего развития этой идеи и на основании ее была создана теория прохождения электричества через растворы, введено понятие осмотического давления, создана теория электролитической диссоциации, развита теория сильных электролитов.

СОДЕРЖАНИЕ

ХРОНИКА

ИСПРАВЛЕНИЯ

В № 1 журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» в статье В. Н. Свешниковой по вине автора допущена ошибка в кристаллооптических константах: на стр. 45, строка 9 снизу напечатано: Ng = 1,568, следует читать: Ng = 1,586.

В № 3 этого же журнала на стр. 571, 17 строка сверху слова „в Петербургском университете" считать лишними.

Т-05775 Подписано к печати 9/X 1952 г. Тираж 3350 Заказ 553
Формат бум. $70\times108^{1}/_{16}$. Бум. л. 7. Печ. 19,18+1 вклейка Уч.-изд. л. 20,3
2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 16 руб.